PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV 20 LIPIEC 1930 ZESZYT 14

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Oznaczanie tlenku węgla w gazie świetlnym

Le dosage de l'oxyde de carbone dans le gaz d'éclairage

Inż. Józef DUBOIS

(Nadeszło 17 kwietnia 1930)

Jednem z najbardziej kłopotliwych oznaczeń przy analizie gazu świetlnego jest określanie tlenku węgla. Po usunięciu szeregu składników gazowych, jako to: CO_2, C_nH_{2n}, O_2 oznacza się zawartość tlenku węgla przez spalanie, lub też przez absorbcję. Spalanie cząstkowe polega na rozdzieleniu w mieszaninie gazowej trzech lub czterech składników: tlenku węgla, wodoru, metanu i etanu. Spalanie odbywa się najczęściej nad tlenkiem miedzi.

Poniżej 300° spala się tlenek węgla i wodór, w temperaturze czerwonego żaru metan i etan. Po spaleniu wodoru do H_2O i CO do CO_2 odczytujemy objętość i ze zmniejszenia objętości oznaczamy zawartość wodoru (CO, spalając się do CO_2, nie zmienia objętości), następnie utworzony dwutlenek węgla pochłaniamy w roztworze KOH i z powtórnego zmniejszenia objętości oznaczamy zawartość CO. Zrozumiałem jest, że cząstkowe spalanie tlenku węgla możliwem się staje przy stosowaniu rtęci, jako cieczy wypełniającej naczynia. Przy użyciu wody oznaczenie byłoby nierealnem ze względu na znaczną rozpuszczalność CO_2 w wodzie (w 20° 1 objętość wody rozpuszcza 0,878 objętości CO_2). Spalanie tlenku węgla zachodzić będzie również nad palladem i platyną. Pallad i platynę (najczęściej pod postacią azbestu palladowanego lub platynowanego) stosuje się praktycznie tylko wtedy, gdy mamy do czynienia z małemi ilościami CO, n. p.: w powietrzu, w gazie węglowym i t. p. Tlenek węgla w mieszaninie z czystym tlenem lub z tlenem powietrza spalamy w rurce kwarcowej lub szklanej w 250—300° i utworzony CO_2 pochłaniamy w mianowanej wodzie barytowej. W analizie gazu świetlnego zastosowanie znajduje jedynie spalanie nad tlenkiem miedzi, ze względu na znaczną zawartość tlenku węgla w gazie. Jednakże spalanie CO nad tlenkiem miedzi posiada pewne strony ujemne. Gdy gaz jest suchy i nie zawiera wodoru, spalanie CO nie zachodzi całkowicie[1]). Możliwość ta nie dotyczy gazu świetlnego, który zawiera wodoru bardzo wiele. Spalając jednak tlenek węgla w mieszaninie z wodorem, metanem i etanem, najczęściej otrzymujemy wyniki za duże. Zauważone to zostało przez nas wielokrotnie przy spalaniu CO w aparacie Ubbelohde i Czakó. Literatura analityczna gazowa skłania się coraz bardziej do usuwania CO z gazu zapomocą środków absorbujących. Nie rozporządzamy w tym wypadku jednakże takiemi odczynnikami, jak roztwór KOH do pochłaniania CO_2, lub roztwór pirogalolu do tlenu. Roztwory soli miedziawych, które absorbują tlenek węgla, uskuteczniają to powoli i często niecałkowicie.

Powszechne zastosowanie znajduje chlorek miedziawy w roztworze stężonego kwasu solnego (roztwór kwaśny) i amonjaku (roztwór amonjakalny). Bardzo rzadko stosowanym jest roztwór siarczanu miedziawego w stężonym kwasie siarkowym (odczynnik Damiens'a). Opis wielu metod oznaczania tlenku węgla znajdujemy w artykule Schläpfera i Hofmanna[2]). Metody te można podzielić na dwie grupy: 1) do oznaczania małych ilości CO.

[1]) Terres i Mauguin, J. Gasbel. **58**. 8, (1915).

[2]) P. Schläpfer i E. Hofmann, Schweiz. Ver. Gas u. Wass. Monats-Bulletin z. 10, 293. (1927)

Znajduje tutaj zastosowanie pięciotlenek jodu, chlorek palladawy, azotan srebra i inne. Metody powyższe nie nadają się jednakże do oznaczania tlenku węgla w gazie świetlnym i dają bardzo dobre wyniki, gdy zawartość CO w gazie nie przekracza 0,5%. 2). Metody oznaczania dużych ilości tlenku węgla, Należą do nich wymienione wyżej roztwory soli miedziawych. Te ostatnie będą nas interesowały w niniejszej pracy.

Roztwory chlorku miedziawego wiążą tlenek węgla, tworząc produkty addycji: $CuCl.CO.2H_2O$. Produkty te są związkami względnie słabemi i pomiędzy CO związanym i CO w fazie gazowej istnieje pewien stan równowagi, którego nie wolno pominąć przy analizie gazowej. Używając przy analizie gazowej częściowo zużytego roztworu chlorku miedziawego, możemy czasami nie tylko nie usunąć tlenku węgla z fazy gazowej, lecz nawet wprowadzić go, wskutek częściowego rozkładu produktu addycji i ustalenia się stanu równowagi pomiędzy CO związanym i wolnym. Stosowanie roztworu kwaśnego, względnie amonjakalnego posiada swoje zalety i wady. Chlorek miedziawy w roztworze kwaśnym bardzo szybko absorbuje tlenek węgla, ale niecałkowicie. Stan równowagi pomiędzy związanym i wolnym CO warunkuje istnienie dość znacznej ilości CO w fazie gazowej nad roztworem produktu addycji. Roztwór amonjakalny działa bezwzględnie dokładniej i daje możność całkowitego usunięcia tlenku węgla z gazu. W ostatnim wypadku równowaga pomiędzy CO w fazie gazowej i w postaci związanej znakomicie jest przesunięta w kierunku tworzenia, produktu addycji wobec tego, że powstały związek w obecności nadmiaru amonjaku rozkłada się powoli na węglan amonu i miedź metaliczną.[1]) Wobec tego tlenek węgla stale zanika i całkowicie może być usunięty z fazy gazowej. Pochłanianie CO zapomocą amonjakalnego roztworu chlorku miedziawego posiada jednakże tę wadę, że absorbcja przebiega powoli, znacznie wolniej, niż w wypadku stosowania roztworu kwaśnego. Ze względu jednakże na całkowite pochłanianie używa się go powszechnie przy oznaczaniu tlenku węgla w gazie świetlnym. D r e h s c h m i d t[1]) proponuje stosowanie do pochłaniania CO dwóch pipet: jednej, wypełnionej częściowo już zużytym roztworem absorbującym i drugiej z roztworem świeżym. Tlenek węgla przeważnie pochłonie się w roztworze zużytym, resztki w świeżym. E. O t t[2]) poleca parokrotne wprowadzanie do biurety amonjakalnego chlorku miedziawego w małych porcjach (po około 2 *cm*). K r o p f[3]) radzi pracować z trzema pipetami, z których dwie wypełnione są kwaśnym, ostatnia amonjakalnym roztworem Cu_2Cl_2.

Następnym odczynnikiem, który będzie przedmiotem niniejszej pracy jest roztwór siarczanu miedziawego w stężonym kwasie siarkowym (odczynnik D a m i e n s'a). Związek ten opisany jest w pracach J o a n n i s'a[4]), następnie w pracach R e c o u r'a.[5]) Odczynnik otrzymany został z Cu_2O i H_2SO_4, przyczem Cu_2O znajdował się w postaci zawiesiny w stężonym kwasie siarkowym. D a m i e n s[6]) stosuje siarczan miedziawy do oznaczania CO. L e b e a u i B e d e l[7]) stwierdzają korzystny wpływ dodatku β-naftolu na rozpuszczalność Cu_2O w H_2SO_4. Roztwór siarczanu miedziawego w H_2SO_4 pobiera łatwo tlenek węgla i tworzy związek addycji $Cu_2SO_4.2CO$. Ogrzany do 100⁰ nie oddaje zupełnie tlenku węgla, również przy rozcieńczaniu wodą. 1 cm^3 odczynnika pochłania 18 cm^3 CO[8]).

Odczynnik S c h l ä p f e r'a i H o f m a n n'a (p. w.) działający przez utlenianie CO do CO_2 zapomocą zawiesiny J_2O_5 w dymiącym kwasie siarkowym, nie może znaleźć zastosowania przy analizie gazu świetlnego, nie można go bowiem wprowadzić ani do biurety B u n t e g o, ani nad rtęć. Oznaczanie w tym wypadku tlenku węgla wymaga specjalnej aparatury i reszta gazowa nie może już być użyta do spalania. Zadaniem niniejszych doświadczeń było ustalenie, który ze stosowanych przy analizie gazu świetlnego odczynników daje wyniki najbardziej dokładne, oraz znalezienie optymalnych warun-

[1]) W i n k l e r - B r u n c k, Lehrbuch der technischen Gasanalyse 1927, str. 77.

[1]) Ber. Deutsch. chem. Ges. **21**, 2158, (1888).
[2]) J. Gasbel. **63**, 205, (1920).
[3]) Z. angew. Chem. **30**, 177, (1917).
[4]) Compt. rend. **136**, 615, (1903).
[5]) Compt. rend. **148**, 1105, (1909).
[6]) Compt. rend. **178**, 849, (1924).
[7]) Compt. rend. **179**, 108, (1924).
[8]) Brennstoff-Chem. 306, (1924).

ków, przy których pomiar można wykonać dokładnie i możliwie najszybciej. Stosowanie roztworów w pipetach Hempla zgóry zarzucono, ze względu na znaczną rozpuszczalność gazu w dużych ilościach środka absorbującego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Z szeregu metod, podanych wyżej, zatrzymaliśmy się na pochłanianiu CO w roztworach soli miedziawych. Doświadczenia wykonywane były w precyzyjnych biuretach Buntego w temperaturze pokojowej około 20°. Odczynniki używane były stale świeże i często odnawiane. Rzeczywistą zawartość tlenku węgla oznaczano zapomocą odczynnika Damiens'a. Uprzednie doświadczenia wykazały, że wyniki otrzymane przy stosowaniu siarczanu miedziawego zupełnie zgodne są z wynikami otrzymanemi metodą jodową (spalanie CO do CO_2 nad J_2O_5) po rozcieńczeniu badanego gazu powietrzem do zawartości CO nie wyżej niż 0,5%.

Doświadczenia z roztworami chlorku miedziawego.

Z wielu pomiarów, czynionych dawniej, wynikało, że roztwór kwaśny chlorku miedziawego pochłania tlenek węgla szybko, lecz niecałkowicie, roztwór zaś amojakalny całkowicie, lecz powoli. W pierwszym rzędzie postanowiono zbadać chłonność roztworów. Podane poniżej wyniki są średniemi z paru doświadczeń. Każdorazowo do biurety wprowadzano 10 cm^3 odczynnika i wytrząsano silnie przez 10 *min*. Z gazu świetlnego uprzednio usuwano CO_2, C_nH_{2n} i O_2.

Roztwór amonjakalny: (gaz zawierał 18,9% CO).

czas absorbcji	ilość cm^3 pochł. CO	% całości pochł. CO
10 *min*	9,0	47,6
,,	5,7	30,4
,,	3,0	15,7
,,	1,0	5,2
,,	0,2	1,1
,,	0,0	0,0

Stwierdzamy, że po pięciokrotnem wytrząsaniu gazu, stale ze świeżemi porcjami amonjakalnego roztworu, tlenek węgla praktycznie został zaabsorbowany. Należy jednak zwrócić uwagę na znaczną ilość użytego odczynnika (50 cm^3) i długi czas absorbcji (50 *min*), co łącznie z wymyciem biurety i odczytem zajmuje przeszło godzinę czasu. Zastosowanie początkowo większej ilości roztworu amonjakalnego do pochłaniania (około 30 cm^3), a następnie po 10 cm^3 nie zmniejszyło czasu całkowitej absorbcji:

ilość wprow. odczynn. cm^3	czas absorbcji *min*	ilość cm^3 pochł. CO	% pochł. CO
30	45	17,2	95
10	10	0,5	2,8
10	10	0,4	2,2
10	10	0,0	0.0

Po pierwszej absorbcji, po wytrząsaniu z 30 cm^3 odczynnika przez 45 *min* usuwa się tylko 95% całej zawartości CO w gazie. Ostateczna absorbcja nastąpiła po 65 *min*.

Roztwór kwaśny Cu_2Cl_2:

Dalsze pomiary wykonane były z roztworem kwaśnym. Każdorazowo wprowadzano 10 cm^3 odczynnika do biurety Buntego i wytrząsano przez 5 *min*.

czas absorbcji *min*	ilość pochł. CO. cm^3	% pochł. CO
5	12,7	74,0
,,	3,2	17,4
,,	0,1	0,5

Absorbcja tlenku węgla praktycznie ustaje po 10 *min* wytrząsania i dwukrotnej zmianie odczynnika. W tym czasie z gazu usunięto 91,4% całkowitej ilości (gaz zawierał 17,8% CO). Później absorbcja zachodzi bardzo powoli.

Obecnie wprowadzamy po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i wstrząsamy po 10 *min* (w gazie 18,0% CO).

czas absorbcji *min*	ilość pochł. CO cm^3	% całości pochł. CO
10	15,5	86,1
,,	0,2	1,1

Po 10 *min* wstrząsaniu absorbcja wynosi 86,1% całości. Następnie pochłanianie CO zachodzi bardzo powoli.

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje nam, że: amonjakalny roztwór, po 30 *min* absorbcji, pochłonął 93,7% całkowitej zawartości CO, po 40 *min* 98,9%. Odczynnika zużyto 30—40 cm^3. Roztwór kwaśny po 10 minutowej absorbcji (i po dwukrotnem wprowadzaniu odczynnika po 10 cm^3) pochłonął 91,4% CO, prawie tyleż, wiele się pochłonęło po 30 minutowem wytrząsaniu z roztworem amonjakalnym. Stosując roztwór kwaśny zużywamy 20 cm^3 odczynnika, używając roztworu amonjakalnego — 30 cm^3. Pochłaniając więc tlenek węgla w roztworze kwaśnym do około

90% CO w gazie zaoszczędzamy sobie trójkrotnie czas, a również i zużycie odczynnika.

Następnie poczyniono szereg pomiarów stosowania obu roztworów do pochłaniania tlenku węgla w tej samej próbie gazu. Postanowiono pochłonąć główną część tlenku węgla w roztworze kwaśnym, resztę zaś w roztworze amonjakalnym. Do próby gazu początkowo wprowadzano roztwór kwaśny, następnie amonjakalny do całkowitego usunięcia CO. Doświadczenia wykazały, że uzyskuje się optymalne warunki, usuwając około 80% całkowitej zawartości tlenku węgla z gazu zapomocą roztworu kwaśnego, resztę zaś zapomocą roztworu amonjakalnego. Wprowadzano po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i wytrząsano gaz po 2 *min*.

(CO w gazie 18,8%)

czas absorbcji *min*	ilość pochł. CO cm^3	% pochł. CO
2	12,3	68,3
,,	2,4	13,3
,,	0,7	3,9

81,6% zawartego w gazie tlenku węgla usuwamy po dwukrotnem wytrząsaniu gazu z 10 cm^3 odczynnika po 2 *min* każdorazowo. Resztę tlenku węgla (3,3% w gazie świetlnym około 20% całkowitej ilości CO) usuwamy zapomocą roztworu amonjakalnego, wytrząsając pozostałość po 2—3 *min*, stosując po 5 cm^3 odczynnika. Po dwukrotnem wytrząsaniu gazu z roztworem kwaśnym, biuretę wymywamy wodą i wprowadzamy roztwór amonjakalny. (W gazie znajduje się 18,3% CO).

roztwór Cu_2Cl_2	ilość w cm^3	czas absorb. w *min*	ilość zaabs. CO cm^3	% pochłon. CO
kwaśny	10	2	15,2	83,1
kwaśny	10	2		
amonjakalny	5	2	3,1	16,9
amonjakalny	5	2		
amonjakalny	5	2		

Stosowanie metody mieszanej znakomicie skraca czas wykonywania analizy gazowej. Przy stosowaniu roztworu amonjakalnego całkowite pochłanianie CO zachodzi dopiero po 40—50 minutowem wytrząsaniu, przy użyciu 50 cm^3 odczynnika. Metoda mieszana daje możność usunięcia z gazu tlenku węgla w ciągu 10 minut, czyli zaoszczędza nam czas 4—5 krotnie. Odczynnika przy metodzie mieszanej zużywa się około 35 cm^3, czyli również znacznie mniej, niż w wypadku stosowania czystej metody amonjakalnej i tem samem zmniejsza się możliwą rozpuszczalność gazu w roztworach absorbujących. Podana przez Ott'a metoda amonjakalna, polegająca na parokrotnem wprowadzaniu małych ilości świeżego roztworu (około 2 cm^3) i wytrząsaniu przez około 3 *min*, wymaga znacznie więcej czasu i do 20 cm^3 odczynnika. Pomiary, wykonane według wyżej podanej metody nie dawały wyników zadowalających. Każdorazowo stwierdzaliśmy 1—1,5% niepochłoniętego CO, licząc na gaz świetlny. Metoda Ott'a jest dotychczas jedyną przy pochłanianiu tlenku węgla, przy analizie wykonywanej nad rtęcią. Metoda mieszana znajduje pełne zastosowanie podczas analizy gazowej w biuretach Bunte-go i wogóle tam, gdzie używamy wody do wypełniania naczyń. Do pracy nad rtęcią nie nadaje się ze względu na silne działanie stężonego kwasu solnego na rtęć.

Przy pracy nad rtęcią znacznie lepsze wyniki, niż otrzymane według metody Ott'a, uzyskujemy, stosując odczynnik Damiens'a (Cu_2SO_4 w stężonym H_2SO_4). W pierwszej części niniejszego artykułu podano dokładność oznaczeń tlenku węgla w gazie przy stosowaniu odczynnika Damiens'a. Oznaczenia wykonane jodometrycznie (J_2O_5) i zapomocą odczynnika Damiens'a dawały wyniki zupełnie zgodne. Ażeby stwierdzić, czy powyższy odczynnik nadaje się do pomiarów, wykonywanych w pipecie Ott'a nad rtęcią, wprowadzono go do pipety i pozostawiono na dwie doby. Po upływie tego czasu nie zauważono nawet śladów wydzielania się wodoru. Odczynnik nadawał się w zupełności do absorbowania tlenku węgla. Pracując z odczynnikiem Damiens'a, wprowadzano go do pipety rtęciowej w ilości 2—3 cm^3 i ostrożnie wstrząsano gaz z odczynnikiem przez 3 *min*. Potem gaz przeprowadzano z pipety Ott'a do biurety Drehschmidt'a i odczytywano objętość. Następnie ponownie wprowadzano gaz do pipety rtęciowej.

Przykład: tlenku węgla w gazie 14,8%. Gaz uprzednio był pozbawiony CO_2, C_nH_{2n} i O_2.

czas absorbcji *min*	ilość pochł. CO cm^3	% pochł. CO
3	11,0	74,3
,,	3,6	24,3
,,	0,2	1,4
,,	0,0	0,0

Po pierwszych trzech minutach odczynnik pochłonął około 75% całkowitej zawartości CO

w gazie (wolnym od CO_2, C_nH_{2n} i O_2). Absorbcja ukończyła się po 9 minutach. Gaz, w którym ma się oznaczać tlenek węgla metodą Damiens'a, musi być całkowicie wolnym od węglowodorów ciężkich (C_nH_{2n}) i tlenu, gdyż odczynnik absorbuje wyżej wymienione składniki. Należy więc początkowo oznaczyć w gazie CO_2, C_nH_{2n} i O_2 i dopiero przystąpić do oznaczania tlenku węgla. Wykonane zostały doświadczenia, obrazujące pochłanianie C_nH_2. i O_2 w odczynniku Damiens'a. Do doświadczeń użyto czystego gazu świetlnego, bez uprzedniego usuwania jakichkolwiek składników gazowych. Gaz zawierał: CO....14,4%, O_2....2,0% i C_nH_{2n}....1,6% razem — 18,0%.

czas absorbcji *min*	ilość pochł. gazu w cm^3	% całkowitej ilości
3	12,0	66,7
3	5,9	32,8
3	0,2	0,5
3	0,0	0,0

Po 9 minutach nastąpiła również całkowita absorbcja. Odczynnik pochłonął również w całości tlen i węglowodory ciężkie, nienasycone.

W szeregu doświadczeń stwierdziliśmy, że odczynnik Damiens'a (w ilości około 3 cm^3) po 3 minutach pochłania około 70% całkowitej zawartości CO w gazie. Absorbcja zupełna zachodziła po 9 — 10 minutach. Odczynnik w czasie pomiaru nie był zmieniany. Nadaje się on doskonale do oznaczania CO w gazie świetlnym ze względu na dokładność wyników i krótki względnie czas absorbcji. Po absorbcji pipetę rtęciową wymywa się początkowo stężonym kwasem siarkowym, potem rozcieńczonym, a ostatecznie wodą. Do pomiarów, wykonywanych w biurecie Buntego, odczynnik Damiens'a jest mniej wskazany, ze względu na możliwość pęknięcia biurety wskutek nagrzania. Przy niniejszem podajemy skład roztworów soli miedziawych, stosowanych przy analizie gazu świetlnego, wykonywanej w biuretach Buntego lub w pipecie rtęciowej Ott'a.

Roztwór kwaśny chlorku miedziawego:

35 g kupnego chlorku miedziawego rozpuszcza się w butli w 1/4 l stężonego kwasu solnego, wkłada się zwój siatki miedzianej, zakorkowuje butlę korkiem kauczukowym i pozostawia do odbarwienia. Część roztworu przelewa się do butelki małej i z tej bierze się odczynnik do analizy gazowej.

Roztwór amonjakalny chlorku miedziawego:

250 g chlorku amonowego rozpuszcza się w 750 cm^3 wody, roztwór przelewa się do butli, zaopatrzonej korkiem kauczukowym i wrzuca się 200 g chlorku miedziawego. Po rozpuszczeniu wkłada się do roztworu zwój miedziany i zakorkowuje szczelnie korkiem. Do użycia przelewa się część roztworu do małej butelki i dodaje 1/3 (objętościowo) amonjaku o cięż. właść. 0,910.

Roztwór siarczanu miedziawego (odczynnik Damiens'a):

Do 95 g kwasu siarkowego stężonego (66 $Bé$) i 5 cm^3 H_2O wrzuca się 5 g Cu_2O. Po wymieszaniu i ostygnięciu dodaje się 10 g β-naftolu i wytrząsa przez parę godzin. Następnie sączy się przez azbest i pozostawia w butelce z korkiem kauczukowym na parę dni. Po odstaniu dekantuje się ciecz w celu usunięcia możliwego CuO. Odczynnik trzyma się w dokładnie korkiem kauczukowym zamkniętej butelce.

STRESZCZENIE.

1) Przegląd metod analitycznych, służących do oznaczania tlenku węgla w mieszaninie gazowej.

2) Spostrzeżenia z własnego doświadczenia.

3) Wobec znacznej zawartości tlenku węgla w gazie świetlnym zastosowanie analityczne znajdują jedynie roztwory soli miedziawych.

4) Pomiary czynione z roztworami: kwaśnym i amonjakalnym chlorku miedziawego wykazały, że roztwór kwaśny pochłania tlenek węgla szybko, lecz niecałkowicie, roztwór amonjakalny usuwa całkowicie CO z gazu, lecz pochłania wolno.

5) Czyniono pomiary w celu zastosowania obydwu roztworów. Znaleziono optymalne warunki pochłaniania. Początkowo w roztworze kwaśnym pochłania się 80% ogólnej zawartości CO, resztę w roztworze amonjakalnym. Ilość odczynników i czas absorbcji określono w następujący sposób: do biurety wprowadza się dwukrotnie po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i każdorazowo wytrząsa się po 2 min. Następnie wprowadza się trójkrotnie po 5 cm^3 roztworu amonjakalnego i wytrząsa

po 2 *min.* Następuje całkowita absorbcja tlenku węgla.

6) Do oznaczeń nad rtęcią zastosowano odczynnik Damiens'a i stwierdzono, że pochłania on całkowicie i szybko tlenek węgla.

7) Optymalne warunki: 3 cm^3 odczynnika Damiens'a wprowadza się do pipety rtęciowej i zlekka wstrząsa przez 9—10 *min.* Następuje całkowita absorbcja.

RÉSUMÉ.

1) Revue des méthodes analitiques, employées pour le dosage de l'oxyde de carbone dans des mélanges gazeux.

2) Observations, faites par l'auteur pendant ses propres expériences.

3) A cause du contenu élevé de l'oxyde de carbone dans le gaz d'éclairage, ce ne sont que les sels de protoxyde de cuivre, qui peuvent trouver une application analytique pour son absorption.

4) Des expériences, faites avec des solutions acide et ammoniacale du protochlorure de cuivre, ont démontré, que la solution acide absorbe l'oxyde de carbone rapidement, mais pas completement, tandis que la solution ammoniacale effectue cette absorption totalement, bien que lentement.

5) Des essais ont été eexcuté pour ètudier l'usage des deux réactifs. Ces recherches ont conduit à trouver les conditions optimales du dosage. D'abord à l'aide de la solution acide on absorbe 80% du contenu total de *CO*, ensuite on termine l'absorbtion à l'aide de la solution ammoniacale. La quantité des réactifs à employer et la durée de l'absorbtion sont les suivantes: on introduit dans la burette deux fois par 10 cm^3 de solution acide et on secoue chaque fois durant 2 *min.* Ensuite on introduit 3 fois par 5 cm^3 des solution ammoniacale et on secoue de nouveau pendant 2 *min,* puis l'oxyde de carbone est absorbé sans reste.

6) Pour le dosage de l'oxyde de carbone au dessus du mercure on a employé le réactif de Damiens et on a constaté qu'il absorbe rapidement et complètement.

7) Les conditions optimales sont les suivantes: on introduit 3 cm^3 du réactif de Damiens dans une pipette à mercure et on secoue légèrement pendant 9—10 *min.* L'absorbtion est totale.

Czy zagraża ludzkości, wyczerpanie surowców?

Est ce que l'humanite est ménacée par l'épuisement des matières premières.

W. DOMINIK

(Według odczytu z serji „Powszechnych Wykładów Akademickich" z dnia 14. III. 1930)

Może chwila obecna nie sprzyja zastanawianiu się nad pytaniem umieszczonem w tytule niniejszego referatu. Znajdujemy się bowiem w okresie hiperprodukcji w wielu dziedzinach wytwórczości tak, że raczej nasuwa się pytanie jak zwiększyć spożycie, niż jak zaradzić różnym brakom.

Rozważając jednak spokojnie tempo zużywania wielu dóbr ziemskich i porównywując je z zapasami, jakiemy możemy dysponować, dochodzimy do wniosku, że sprawa wyczerpania się surowców, stanowiących podstawę przemysłu w obecnej jego formie, jakkolwiek nie aktualna dzisiaj, może w ciągu kilku stuleci a może nawet kilku dziesiątek lat stanąć zupełnie poważnie na porządku dziennym, o ileby stosunki nie uległy zmianie. Dlatego też będzie może interesującą próba oświetlenia tego zagadnienia z punktu widzenia metod technologiczno-chemicznych, obecnie stosowanych.

Zanim jednak przystąpimy do omawiania tematu, musimy się zdecydować na określenie, co właściwie rozumiemy przez wyczerpanie się surowców.

W rzeczywistości wszelkie materjały dostępne dla nas t. j. wchodzące w skład dostępnej dla ludzkości części skorupy ziemskiej nie ulegają zniszczeniu. Wyjątek stanowićby mogły tylko składniki atmosfery i to najlżejsze n. p. wodór, co do którego istnieje przypuszczenie, że pewne, zresztą minimalne jego ilości, dzięki małemu ciężarowi cząsteczkowemu wymykają się stale z pod wpływu działania pola grawitacyjnego ziemi [1]).

Mówiąc jednak o wyczerpywaniu się surowców, mamy przedewszystkiem na myśli ich przechodzenie ze stanu użytecznego na formę trudną do wyzyskania.

Głównie chodzi tu o zmiany koncentracji. Najczęściej stan wysokiej koncentracji danego materjału uważamy za stan użyteczny, a przejście do stanu dużego rozcieńczenia uważamy za zużycie materjału. N. p. żelazo w postaci jakiegoś narzędzia, a nawet wysoko procentowej rudy żelaznej jest materjałem użytecznym. Jednak narzędzie żelazne ulega stopniowo zużyciu, dzięki ścieraniu się, rdzewieniu, wogóle dzięki rozpraszaniu się. Według prof. Czochralskiego okres zużywania się narzędzia żelaznego wynosi około 60 lat.

Trzeba jednak zaznaczyć, że jakkolwiek najczęściej pod zużywaniem się surowców mamy na myśli ich rozpraszanie się, to jednak zdarza się,

---

[1]) I. H. Jeans. Dynamische Theorie der Gase. Braunschweig 1926. str. 436 i dalsze.

że czasem i koncentracja danego materjału może być uważana za jego zużycie. Jako przykład może służyć fosfór zawarty w glebie. Gleba zawiera duże ilości związków fosforowych w stanie bardzo rozcieńczonym ale najczęściej wystarczającym dla podtrzymania wzrostu roślin.

Rośliny koncentrują związki fosforowe gleby w pewnych częściach swych organizmów, a zwierzęta i ludzie koncentrują je dalej. Ostatecznie w formie wysoko skoncentrowanej fosfór w postaci szkieletów ludzkich gromadzi się na cmentarzyskach. Proces ten przedstawiał pewne zużycie tego pierwiastka, przeprowadzenie go na dłuższy okres czasu na formę nieużyteczną. Materjał ulega tutaj wyeliminowaniu z obiegu.

Te dwa sposoby zużywania się surowców obejmują wszelkie zjawiska, związane z ingerencją człowieka i innych czynników, działających w zewnętrznych warstwach naszego globu.

Oba rodzaje zjawisk prowadzą do rezultatów dla dalszego rozwoju człowieka niekorzystnych, powodujących konieczność przeciwdziałania, a mianowicie koncentrowania rozproszonych surowców względnie wprowadzania ich z powrotem w obieg, a więc przyśpieszenia ich obiegu. Na tym właśnie odcinku walczy technologja chemiczna, a zapoznanie się z obecnym stanem rzeczy będzie przedmiotem niniejszego referatu.

Temat możemy sobie podzielić na cztery działy odpowiadające czterem głównym dziedzinom produkcji.

1). Produkcja energji,

2). Produkcja narzędzi,

3). Produkcja środków żywności i odzieży,

4). Produkcja budowli.

Z tych czterech dziedzin tylko czwarta może się wogóle nie obawiać wyczerpania potrzebnych do jej podtrzymania surowców, gdyż mamy ich wszędzie poddostatkiem, a jedyną troską mogłaby być sprawa dostarczenia energji cieplnej temu przemysłowi, co łączy się z punktem 1).

Trzy inne dziedziny są pod tym względem w gorszem położeniu.

Produkcja energji odbywa się obecnie w przeważającej ilości przez spalanie węgla, którego zużycie roczne ocenia Walden[1]) za rok 1923 na 1,6 miljarda *t*. Dodaje on przy tem, że wzrost zużycia węgla w czasie od 1865 do 1910 postępował tak szybko, że w ciągu 15 lat zachodziło mniej więcej podwojenie zużycia. Zapas światowy węgla kamiennego oceniano w 1913 roku na przeszło 7 biljonów *t* ($7,3.10^{12}$), z czego jednak tylko około 1/10 jest możliwa do wydobycia przy zastosowaniu dzisiejszych metod. Przyjmując na przyszłość tylko zużycie 2 miljardów *t* rocznie, widzimy, że taki zapas pozwalałby zaledwie do roku 2260 jako tako przetrwać. My znajdujemy się jeszcze w stosunkowo dobrych warunkach, bo może nam wystarczyć węgla nawet na 1000 lat; gorzej jednak jest z Anglją, gdzie już za kilkadziesiąt lat ma się dać odczuć wyczerpanie czarnych djamentów.

Nie lepiej przedstawia się według cytowanej publikacji Waldena sprawa w dziedzinie produkcji narzędzi. Przemysł mechaniczny używa głównie metale do swojej produkcji, a najważniejszym z metali jest dotąd żelazo. Ilość rud żelaznych wysokoprocentowych (60%-owych) oceniano przed wojną na 1,3 miljarda *t*. Z drugiej strony całkowita produkcja żelaza od roku 1500 do czasów przedwojennych wyniosła 2,5 miljarda *t*, zaś w ostatnich latach roczna produkcja przekracza 80 miljonów *t*. W tych warunkach musi się stosować w coraz większej ilości trudniejsze do przeróbki niżej procentowe rudy (30—40% *Fe*). Ale i tych jest zaledwie kilka razy więcej niż rud 60%-owych. Widać stąd, że przy utrzymaniu obecnego zużycia żelaza już w przeciągu kilkudziesięciu lat powinny w tej dziedzinie nastąpić zasadnicze zmiany, jeżeli ludzkość nie ma cofnąć się w swych potrzebach kulturalnych.

Co do innych metali nieszlachetnych, to ich produkcja przed wojną przedstawiała podwójną wartość w porównaniu z wartością produkcji surówki żelaznej. Jeżeli jednak zachodzi obawa wyczerpania się zdatnych do przeróbki rud żelaznych w niedługim czasie, to odnosi się w znacznie większej mierze do rud innych metali ciężkich. O ile bowiem żelazo należy do pierwiastków rozpowszechnionych i stanowi według F. W. Clarke'a 4,7% skorupy ziemskiej, to wszystkie ciężkie metale z wyjątkiem *Fe*, *Ti* oraz *Mn*, ale wraz z główną ilością innych pierwiastków, mianowicie razem w liczbie przeszło 70, tworzą zaledwie 0,50% tejże skorupy.[1])

Ponieważ częstość występowania różnych pierwiastków i w dalszych naszych rozważaniach odgrywać będzie dość ważną rolę, warto zwrócić uwagę na załączoną tablicę, zawierającą najważniejsze dane w tej dziedzinie.

O	*Si*	*Al*	*Fe*	*Ca*	*Na*	*K*	*Mg*	*H*	*Ti*	
49,2	25,7	7,5	4,7	3,4	2,63	2,40	0,93	0,87	0,58	%

Cl	*P*	*Mn*	*C*	*S*	*N*	*F*	Inne	
0,19	0,11	0,09	0,08	0,06	0,03	0,03	0,50	%

Widać, że stosunkowo bardzo rozpowszechnione są tylko metale lekkie, zwłaszcza glin.

Gdy przejdziemy do działu produkcji środków żywności oraz meterjałów odzieżowych, to możemy zauważyć, że sprawę surowców

[1]) Z. angew. Chem. **37**. 609 (1924).

[1]) F. W. Clarke. Data of Geochemistry. Waschington 1924.

rozpatrywać tutaj należy nieco inaczej, niż gdzie indziej.

Głównemi surowcami produkcji rolniczej są pierwiastki następujące: *C, O, H, N, Ca, K, P*. Niektóre inne są również niezbędne, ale są potrzebne tylko w małych ilościach, tak że praktycznie biorąc, zawsze znajdą się w glebie w wystarczającym stosunku. Z wymienionych wyżej siedmiu pierwiastków, cztery odbywają automatycznie obieg zamknięty w sobie, w którym zużycie produktów rolniczych przez człowieka tworzy jedno z ogniw. W pewnym okresie swego obiegu występują te pierwiastki w fazie gazowej w takiej formie, która umożliwia ich powrotne zużytkowanie dla tego samego celu.

O trzech pozostałych nie można tego powiedzieć. Wpływ człowieka jest tego rodzaju, że usuwa te trzy pierwiastki stopniowo z gleby wraz z plonami. Ich dalszy los jest dość różny. Potas, także częściowo wapń i fosfór, dostają się z wodą gruntową i rzeczną do morza. Fosfór i wapń podlegają, jak to już na wstępie zaznaczono, w dużej części koncentracji w organizmach zwierzęcych i ludzkich tworząc szkielet, bogaty w fosforan wapnia.

Wapń należy do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych, tak że wyeliminowanie z obiegu pewnych jego ilości, nawet w ciągu długich okresów czasu albo nie daje się odczuć niekorzystnie, albo też wytworzony brak daje się łatwo uzupełnić. Z fosforem, którego jest koło 30 razy mniej niż wapnia, jest gorzej pod tym względem, gdyż można obliczyć, że tą drogą dziesiątki miljonów *t* fosforanu wapnia w ciągu stulecia ulegają skoncentrowaniu i wycofaniu z gleby. Przy wzrastającem jednak szybko zapotrzebowaniu środków żywności, spowodowanem przyrostem ludności, zależy nie tylko na utrzymaniu ale nawet na zwiększeniu stężenia związków fosforowych w glebie, w przeciwnym bowiem wypadku na zasadzie prawa minimum działanie innych nawozów nie może być skuteczne.

Ta strata jest jednak tylko drobnym ułamkiem ubytku fosforu z gleby, spowodowanego produkcją rolną. Przy uwzględnieniu przeciętnego wyczerpywania się gleby z fosforu bez uzupełniania go, warstwa 30 centymetrowa gleby o przytoczonej poprzednio średniej zawartości fosforu (0,11%) uległaby w przeciągu kilkuset lat, zupełnemu wyczerpaniu.

Gdy więc różnemi drogami *Ca*, *K* i *P* usuwa się stopniowo z gleby, trzeba znaleźć sposób odzyskania tych strat.

Czy wiedza obecna pozwala człowiekowi na skuteczne przeciwdziałanie wymienionym niepokojącym przejawom rozpraszania się surowców względnie ich wycofywania z obiegu?

Prawie we wszystkich wypadkach możemy odpowiedzieć na to pytanie twierdząco.

Zacznijmy je rozpatrywać teraz w przeciwnym niż poprzednio porządku, rozpoczynając od rolnictwa.

Celem przeciwdziałania niedostatkowi surowców w rolnictwie można stosować z jednej strony zwiększenie ich koncentracji oraz środki zapobiegające ich wycofywaniu z gleby, a z drugiej strony środki przyspieszające ich obieg.

Zwiększenie stężenia odbywa się drogą stosowania nawozów sztucznych azotowych, fosforowych, potasowych i wapniowych. Stosowane są mianowicie mniej lub więcej czyste związki powyższych pierwiastków, przyczem jednak tylko pewne określone związki wykazują skuteczność, inne zaś dopiero wtedy działają, gdy drogą odpowiednich przemian powstanie z nich produkt, nadający się do pobierania go przez rośliny.

W ostatnich czasach jednem z głównych zadań technologji chemicznej było wypracowanie sposobów, pozwalających na masowy, a jak najtańszy wyrób wchodzących w grę związków. Przedewszystkiem w dziedzinie dostarczania rolnictwu związków azotowych jest do zanotowania w ostatniem czterdziestoleciu postęp niebywały. W postępie tym nauka polska ma poważne zasługi. Nazwiska Prof. I. Mościckiego, wynalazcy jednej z metod elektrotermicznych otrzymywania HNO_3, oraz D-ra Polzeniusza, który pierwszy w jednej z niemieckich fabryk przeprowadził wiązanie azotu z węglikiem wapnia na produkt, pokrewny z obecnie stosowanym na wielką skalę azotniakiem, pozostaną trwale zapisane w historji tego okresu czasu. Również doniosłą rolę w tym rozwoju odegrały prace ś. p. prof. K. Olszewskiego z Krakowa w dziedzinie skraplania gazów. Niestety należy stwierdzić, że materjalne zyski z dorobku naukowego prof. Olszewskiego wyciągnęło nie społeczeństwo polskie ale społeczeństwa zachodnie, wykazujące większe niż u nas zainteresowanie wyzyskaniem odkryć naukowych do celów praktycznych. Gdy w pierwszych latach bieżącego wieku prof. Olszewski demonstrował skraplanie powietrza w aparaturze sporządzonej na miejscu w Krakowie, polska myśl przodowała w tej dziedzinie. Obecnie aparaturę do skraplania powietrza i innych gazów tak laboratoryjną jak i techniczną sprowadza się do Polski z Niemiec, z Francji lub z Anglji, w których przemysł ten rozwinął się przez dalsze ulepszanie polskich wzorów.

Rozwój przemysłu azotowego w przeciągu około 30 lat poszedł tak daleko, że obecnie jest w stadjum przekraczania rocznej produkcji 2 miljonów tonn związanego azotu, mogących powiększyć plony wyrażone w suchej substancji roślinnej o 100 miljonów tonn.

Pod tym względem gorzej jest z nawozami fosforowemi. Na razie wprawdzie ilości fosforytów są bardzo znaczne, a w metodach ich przerabiania na skuteczne nawozy fosforowe jest do zanotowania znaczny postęp, jednak

należy się liczyć z wyczerpaniem naturalnych złóż fosforytów. Że jednak i tu ludzkość potrafi sobie poradzić, możemy się spodziewać z dwóch objawów, zanotowanych w ostatnich czasach. Przedewszystkiem cenne jest wprowadzenie ochrony ptactwa morskiego przez państwa południowo-amerykańskie. Ptactwo to przyczynia się stale do koncentrowania nowych zapasów związków fosforowych, gdyż właśnie odchody tego ptactwa gromadzone w olbrzymich ilościach, a znane pod nazwą guana, przeobrażają się w miarę rozkładu zawartej w nich substancji organicznej w pokłady fosforytów względnie t. zw. koprolitów. Fakt ten wprowadzenia ochrony jest pierwszym krokiem naprzód w kierunku zużytkowania sił przyrody do pracowania i w tej dziedzinie na człowieka, dla którego inne sposoby koncentrowania tych ilości związków fosforowych, które przedostały się do oceanu, mogą nastręczać bardzo poważne trudności. Drugim faktem, który może mieć doniosłe znaczenie, jest stwierdzenie przez doświadczalnictwo rolnicze, że sole amonowe mocnych kwasów wpływają na lepsze wyzyskanie fosforytów dodanych do gleby.

Przy uwzględnieniu, że w razie dojścia kiedyś w przyszłości do równomiernego rozdzielenia zapasów fosforu, będzie średnio w glebie stosunkowo dużo, bo przeszło 0,1% fosforu, można być pewnym, że dalsze rozwinięcie wysiłków w kierunku koncentrowania rozproszonych zapasów fosforu z jednej strony, a w kierunku intensywniejszego wyzyskania tych, które się znajdują w glebie z drugiej strony sprawi, że obecnie wyrażane obawy przed głodem fosforowym przestaną być aktualne.

Co do potasu, to braku jego naogół się nie odczuwa. Pierwiastek ten występuje w wielu miejscach (między innemi i w Polsce) w potężnych złożach, których eksploatacja dostarczyć może przez długi czas wysokoprocentowych soli potasowych dla rolnictwa. Poza tem naogół w wielu glebach nie tyle chodzi o brak potasu, jak o łatwe udostępnienie tego potasu dla roślin. Czy po wyczerpaniu się złóż naturalnych soli potasowych będzie się raczej dążyło do szybszego uruchomienia zawartego w glebie potasu, czy też technika wcześniej sięgnie do olbrzymich, ale bądź co bądź mało skoncentrowanych zapasów tego pierwiastka w wodach oceanów, trudno narazie roztrzygnąć. I jedna i druga strona wydaje się możliwa. Z jednej strony znamy sposoby rugowania z krzemianów jednej zasady zapomocą drugiej, z drugiej zaś strony możemy liczyć, że przy zawartości około 1 *kg* *KCl* na 1 m^3 wody morskiej i przy olbrzymich obszarach pustynnych, rozmieszczonych w strefie gorącej, daje się łatwo zrealizować koncentrowanie tego pierwiastka drogą odparowywania wody morskiej bezpośrednio przy pomocy ciepła słonecznego. A może równocześnie, wydzielona przy tem w olbrzymich ilościach sól kuchenna lub produkty jej rozkładu będą mogły być zastosowane do uruchomiania w glebach pierwiastków, ważnych dla produkcji.

Dość dużo jest do zrobienia pod względem nie tyle zaopatrzenia, co zabezpieczenia gleby przed stratami wapniu. Używanie nawozów, będących solami mocnych kwasów, tak jak kwasu solnego i siarkowego, które rośliny pobierają w nieznacznej tylko ilości, odbija się w ten sposób, że wapń zawarty w glebie przechodzi w formę łatwiej rozpuszczalną i ulega wymyciu. Przed technologją chemiczną stoi tu otworem wdzięczne pole pracy nad doborem takich metod, któreby dostarczały tanich nawozów, nie pociągających za sobą strat w wapniu. Zastosowanie węglanu lub szczawianu amonu jako nawozu, wprowadzenie tanich metod wyrobu azotanów są to drogi, obiecujące dużą poprawę stosunków pod tym względem.

Z innych pierwiastków, będących surowcami producenta rolnego wymieniłem jeszcze węgiel, tlen i wodór. Co do dwóch ostatnich nie mamy powodu do obaw o ich brak. Może natomiast wypłynąć sprawa ulepszenia gospodarki węglem.

Już mianowicie przed przeszło 50 laty wykazał nestor fizjologów polskich E. G o d l e w s k i, że szybkość asymilacji dwutlenku węgla przez rośliny jest proporcjonalna do jego stężenia w otaczającej roślinę atmosferze. To stężenie dwutlenku węgla w powietrzu jest bardzo małe i wynosi zaledwie około 0,6 grama na 1 m^3 powietrza. Doświadczenia, wykonywane w ostatnich czasach w polu z większemi ilościami dwutlenku węgla wykazały niezbicie, że przez zwiększenie stężenia dwutlenku węgla w atmosferze można osiągnąć znaczne zwyżki plonów.

Jeżeli więc potrafimy rozwiązać zagadnienie otrzymywania dwutlenku węgla w stanie skoncentrowanym podczas procesów spalania oraz sprawę jego przechowywania i dostarczania go roślinom tylko wtedy, gdy one są zdolne do przerabiania go, w takim razie możemy uważać, że posiedliśmy nową broń przeciwko wyczerpywaniu się surowców, niezbędnych dla rolnictwa. Przy stosowaniu większego stężenia CO_2 umożliwiamy bowiem równocześnie szybszy obrót innemi składnikami gleby. Stosowanie wzbogaconej w CO_2 atmosfery ma obecnie raczej charakter luksusowy i zresztą obecne potrzeby ludności są jeszcze dalekie od tego, ażeby usprawiedliwiały stosowanie tego środka na wielką skalę. Widzimy przecież, że rolnictwo polskie nie może znaleźć zbytu na żyto, wyhodowane w zwyczajnej atmosferze i nawet przy stosowaniu niezbyt intensywnem nawozów sztucznych. A jednak już obecnie możemy powiedzieć, że tak otrzymanie CO_2 w stanie stężonym podczas procesów spalania jak też i jego dozowanie przedstawiają się nam jako problemy nie leżące bynajmniej w sferze niemożliwości. Tego rodzaju zadania możnaby

już próbować rozwiązać, opierając się na stosowanych w technice precedensach.

Już obecnie umiemy z wystarczającą wydajnością przeprowadzić węgiel na prawie czysty dwutlenek węgla z równoczesnem wydzieleniem z wody takiej ilości wodoru, że ten może być użyty jako materjał opałowy w zastępstwie przerobionego węgla. Metody takie mają zastosowanie w fabrykach związków azotowych, a n. p. w Mościcach będzie się wypuszczać w powietrze tyle prawie czystego CO_2, ile ulega assymilacji rocznie na 2000 *ha* uprawnej roli.

Równocześnie zaś umiemy sobie radzić z wielkiemi ilościami gazu, jeżeli ich w danej chwili nie możemy zużyć. Przykładu takiego dostarcza nam przemysł gazu ziemnego. Gdy w przemyśle tym dowierci się wielkich ilości gazu w nowym szybie, łączy się taki szyb z szybami już częściowo wyczerpanemi, które służą na nowo jako magazyny dla gazu.

Czy zastosowanie wodoru, jako wyłącznego materjału opałowego, z równoczesnem wyzyskaniem równoważnej ilości CO_2 do celów rolniczych przy posłużeniu się tymczasowem jego magazynowaniem pod powierzchnią ziemi w specjalnie na ten cel dowierconych szybach będzie kiedyś potrzebne dla powiększenia produkcji rolniczej, trudno na razie przewidzieć. W każdym razie wiemy już obecnie, że jest to jeden ze sposobów nie niemożliwych do urzeczywistnienia.

Jeżeli tu jeszcze uwzględnimy możliwości, jakie przedstawia walka ze szkodnikami roślinnemi, mechaniczna uprawa roli, sztuczne nawodnienia i t. d., to widzimy, że w dziedzinie produkcji rolnej jesteśmy bardziej wyposażeni w środki walki z ewentualnym brakiem surowców, niż nam to jest obecnie potrzebne.

Przechodząc do działu przemysłu mechanicznego możemy być również dobrej myśli.

Prawda, że ilość rud żelaza, bogatych w żelazo, jest ograniczona. Ale równocześnie stwierdzić możemy wprowadzenie do przemysłu przez firmę Norsk Staal metody redukcji rud żelaznych przy stosunkowo niskiej temperaturze, zapomocą wodoru i tlenku węgla.[1]) Metoda ta pozwala uzyskać materjał, dający się łatwo sproszkować i rozdzielić elektromagnetycznie na stosunkowo bardzo czyste żelazo gąbczaste i na bezwartościowe domieszki. Jest to ważny krok do zużytkowania materjałów nawet bardzo ubogich w żelazo. Równocześnie słyszy się o coraz większem zastosowaniu elektrolizy do otrzymywania blachy oraz rur żelaznych[2]). To znowu dalszy krok do uniezależnienia się od rud wysokoprocentowych, gdyż dosycanie roztworów elektrolitów może być uskutecznione również przy pomocy wspomnianego gąbczastego żelaza.

[1]) Stahl u. Eisen. 47, 908, (1927).

[2]) J. Billiter. Neuere Fortschritte d. techn. Elektrolyse. Oest. Chem. Ztg. 33. (1930).

Gdy chodzi o metale rzadziej występujące, stosuje się w ostatnich czasach na coraz większą skalę różne metody koncentrowania rud. W roku 1925 poddano koncentrowaniu zapomocą flotacji 45,5 miljona tonn różnych ubogich rud, uzyskując przytem 2,8 miljona tonn koncentratu wysokoprocentowego.

Poza tem coraz większy rozwój metalurgji glinu, pierwiastka metalicznego, najczęściej z metali występującego w skorupie ziemskiej, stwarza coraz większe możliwości zastąpienia nim albo jego stopami innych pierwiastków.

W dziedzinie surowców potrzebnych do wyrobu glinu nie jest wprawdzie wszystko bez zarzutu, bo czyste rudy glinowe nie są bardzo rozpowszechnione. Jednak szczególnie jedna z ostatnio wprowadzonych do przemysłu metod pozwala na przypuszczenie, że dowolny, nawet niskoprocentowy materjał jak n.p. glina, może być z powodzeniem użyty jako surowiec do fabrykacji aluminium. Opiera ona się zresztą na znanej oddawna reakcji, jaka zachodzi między tlenkami, a chlorem wobec węgla. Powstaje wtedy tlenek węgla i chlorek danego pierwiastka. Dopiero jednak w ostatnich czasach udało się różne trudności techniczne przezwyciężyć i zastosować ten proces na wielką skalę[1]).

Metoda ta pozwala na rozkładanie wszelkich krzemianów na chlorki, albo lotne, albo w wodzie rozpuszczalne w przeciwieństwie do trudnotopliwych, prawie nielotnych i trudno rozpuszczalnych krzemianów. Na tej więc drodze ze zwyczajnej gliny najłatwiej jest otrzymać chlorek glinu w stanie czystym. Ten zaś albo sam, albo po przeprowadzeniu na tlenek może służyć do wyrobu glinu.

Nie tylko jednak ze względu na glin ma ta metoda wielkie znaczenie. Jeżeli zyska ona szerokie zastosowanie, wtedy odpadki od jej stosowania będą w wielu wypadkach mogły służyć jako surowiec do otrzymywania różnych rzadszych pierwiastków, których brak w formie skoncentrowanej może się tymczasem dać odczuć. Samo zużycie potrzebnego chloru nie odgrywa tutaj znaczniejszej roli, gdyż pierwiastek ten da się w procesie z powrotem odzyskać.

Jak więc stąd widać, rozporządzamy już obecnie całym szeregiem metod, pozwalających ze spokojem oczekiwać na skutki stałego wyrównywania się różnic koncentracji na powierzchni naszego globu, stałego zbliżania się do stanu przeciętnego.

Z jednem jednak trzeba się będzie liczyć: Im bardziej zbliży się rozmieszczenie surowców do stanu przeciętności, tem więcej trzeba będzie zużyć energji do wyosobnienia ich w stanie czystym.

[1]) A. M. Mc Afee. Ind. Eng. Chem. 21. 670. (1929).

Wracamy więc do tego, od czego zaczęliśmy nasze rozważania, do problemu zabezpieczenia sobie odpowiedniej ilości energji.

Co się stanie za lat kilkaset, gdy węgla zacznie braknąć? Niedawno znany fizyk amerykański Millikan wystąpił ze stanowczą krytyką wysuwanych tu i owdzie nieuzasadnionych nadziei na uruchomienie zapasów energji, jakie są zawarte w materji[1]). Materja bowiem według Einsteina jest tylko jedną z form energji a mianowicie zniknięcie jednego grama masy odpowiada wyzwoleniu się około 25 miljonów *KWG* energji. Jeżeli więc Millikan słusznie zaprzecza możliwości korzystania przez ludzkość z tego źródła energji, to czyżby należało wyciągnąć stąd wniosek, że rozwój człowieka dobiega końca? Na razie wniosek taki byłby przedwczesny. Millikan sam zwraca uwagę na to, że źródłem energji, z którego my czerpiemy, jest słońce i dopóki ono się żarzy, dotąd z energji jego możemy korzystać.

A sposobów korzystania z niej mamy już wiele.

Spadki uruchomianych przez słońce rzek przedstawiają nieprzebrane bogactwo zasobów energji. Weźmy jako przykład dolny bieg afrykańskiej rzeki Kongo. Niesie ona średnio 80,000 m^2 wody na sekundę. W odległości około 100 *km* od ujścia znajduje się na wysokości 300 *m* nad poziomem morza i z tej wysokości w szeregu wodospadów spada na dół. Ta ilość wody może wykonać w ciągu każdej sekundy na powyższym spadku pracę 24 miljardów kilogramometrów, czyli w ciągu roku 2,06 biljona *KWG*. Jest to taka ilość energji, że do jej uzyskania musiałoby się w średnio wydajnie funkcjonujących urządzeniach spalić całkowitą roczną światową produkcję węgla. I cała ta niebywała koncentracja energji jest stale do dyspozycji na wąskim pasie około 100 *km* długim.

Całość sił wodnych na ziemi ocenia Schröder[2]) w kalorjach 8 razy wyżej od wartości wydobywanego obecnie węgla.

Nie są to zresztą jedyne źródła energji, uruchomianej pod wpływem ciepła słonecznego. Znany uczony i inżynier francuski Claude zbudował maszynę, pozwalającą na utrzymywanie jej w ruchu kosztem różnicy temperatur, panującej n. p. na powierzchni oceanu w sferze gorącej w pewnej głębokości pod powierzchnią. Jest tutaj jeszcze większe źródło energji niż w rzekach.

Także wiatry, oraz odpływy i przypływy morza reprezentują kolosalne zasoby energji.

Ale jest i chemiczny sposób, a mianowicie jak najintensywniejsze zbieranie energji słonecznej w postaci suchej substancji roślinnej. W strefie umiarkowanej przeciętny plon 70 *q* suchej masy roślinnej z *ha* jest zupełnie normalnem zjawiskiem a w wypadku niektórych roślin (koński ząb) może dosięgnąć nawet 150 *q* suchej masy. Przyjmując wydajność 70 *q*, jako przeciętną dla całej powierzchni ziemi, t. j. około 10 miljardów *ha*, dochodzimy do oceny osiągalnej bez szczególnego wysiłku światowej produkcji suchej substancji roślinnej w wysokości 70 miljardów tonn, które przedstawiają wartość kaloryczną około 35 miljardów tonn najlepszego węgla. Wiemy zaś z poprzednich rozważań o rolnictwie, że posiadamy jeszcze potężne środki do zwiększenia produkcji rolnej. Porównywując powyższą wartość z obecnem rocznem zużyciem węgla widzimy, że to ostatnie przedstawia zaledwie około 6% możliwej produkcji roślinnej. Obecny stan techniki spalania, zwłaszcza przy zastosowaniu gazowania paliwa nie nasuwa najmniejszych trudności (poza transportem surowca) w otrzymywaniu czy to wysokokalorycznego gazu czy energji elektrycznej nawet z takiego rodzaju paliwa jak słoma, plewy i t. p.

Te wszystkie metody pozwalają sądzić, że dopóki słońce jasno świecić będzie, dotąd ludzkość, wyjąwszy oczywiście możliwość jakiegoś nieszczęśliwego dla niej wypadku (zderzenia we wszechświecie i t. p.), nie potrzebuje się obawiać przeszkód w swym rozwoju z powodu braku surowców bo nawet przy zupełnem ich rozproszeniu do stanu przeciętności potrafi sobie poradzić, chociaż oczywiście przy zwiększonym wysiłku.

Wysiłek ten niewątpliwie byłby pod względem zapotrzebowania pracy większy przy wyłącznem zastosowaniu do produkcji energji spalania substancji roślinnej. Natomiast do wyzyskania zapasów energji, tkwiących w płynącej wodzie potrzebne są ogromne jednorazowe wkłady kapitału, poczem jednak dalsze ich zużytkowanie przedstawia naogół małe wymagania pod względem tak pracy, jak kapitału.

Jaki wybór jest bardziej odpowiedni i korzystniejszy dla dalszego rozwoju kultury, to już jest zagadnienie, na które nie w technologji należy szukać odpowiedzi.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. **20**. 1117. (1928).

[2]) Die Naturwissenschaften **7**. 76. (1919).

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 2 grudnia 1929 r. czł. St. Pieńkowski przedstawia pracę p. P. Swingsa p. t. *O budowie grup prążków widma rezonansowego par siarki.*

Autor badał promieniowanie rezonansowe par siarki, wzbudzone prążkami łuku rtęciowego. Wykazał, że wiele prążków widmowych wzbudza regularne serje rezonansowe, których budowę dwójkową stwierdził, wykazując jednocześnie, iż są to istotnie dwójki widma obrotowego siarki. Oprócz tych seryj występują liczne grupy prążków o budowie bardziej złożonej; niektóre z tych grup, odpowiadające różnym wyrazom jednego układu, są wyjątkowo liczne (do 34 prążków). Pochodzenie ich i budowa nie zostały dotychczas wyjaśnione.

Na temże posiedzeniu czł. St. Pieńkowski przedstawia pracę p. H. Grünbaumówny p. t. *O nowych serjach rezonansowych selenu.*

Naświetlanie pary selenu iskrą wapniową pozwoliło autorce wykryć dwie nowe serje rezonansowe selenu, wzbudzone prążkami wapnia λ 3934 i λ 3669.

Naczynie kwarcowe, składające się z dwóch części, było starannie odpompowane w wysokiej temperaturze dla usunięcia gazów okludowanych. W naczyńko to wdystylowywano selen, po oczyszczeniu go przez kilkakrotną dystylację w próżni. Naczyńko z selenem umieszczone było w dwóch piecach elektrycznych, których temperatury można było regulować niezależnie i w ten sposób otrzymywać w jednej części przegrzaną parę selenu o odpowiedniej gęstości i temperaturze. Źródło światła wzbudzającego stanowiła iskra, otrzymana pomiędzy elektrodami węglowemi z wgłębieniami, w których znajdował się wyprażony chlorek wapnia.

Świecenie wzbudzone można było zaobserwować w temperaturze około 350° C; osiągało ono maksymum natężenia przy 600° C. Czas naświetlania dochodził do 50 godzin.

Długości fal, otrzymanych na kliszy, mierzono przy pomocy komparatora. Odpowiadające im częstości dają się ująć we wzory:

$\nu = 25420 - 382{\cdot}7\ m + 1{\cdot}32\ m^2$ (serja wzbudzona prążkiem λ 3934),

$\nu = 25195 - 376\ m + 1{\cdot}32\ m^2$ (serja wzbudzona prążkiem λ 3969), gdzie m oznacza liczbę porządkową prążka w założeniu, że $m = 0$ odpowiada reemisja prążka wzbudzającego.

Na podstawie pomiarów Rosena, dotyczących absorbcji i fluorescencji par selenu, można przyjąć, iż reemisja prążka λ 3934 odpowiada przejściu ze stanu wzbudzonego cząsteczki $n' = 5$ do stanu normalnego $n = 8$, reemisja prążka λ 3669 przejściu ze stanu $n' = 4$ do stanu $n = 8$. Stąd dały się wyprowadzić wzory:

$\nu = 28517 - 397{\cdot}5\ n + 1{\cdot}32\ n^2$ (serja wzbudzona prążkiem λ 3934),

$\nu = 28292 - 397{\cdot}5\ n + 1{\cdot}32\ n^2$ (serja wzbudzona prążkiem λ 3969).

Wzory te są w zupełności zgodne z wzorami Rosena.

Na temże posiedzeniu czł. L. Marchlewski przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. A. Boryńcem, p. t. *Pochłanianie światła nadfiołkowego przez kwasy metoksybenzoesowe.*

Praca ta jest dalszym ciągiem badań nad pochłanianiem światła przez połączenia dwupodstawne pochodne benzenu. Dawniejsze doświadczenia jednego z autorów wykazały, że związki typu para absorbują z reguły niepomiernie silniej niż ich izomerony typu meta i orto. W pewnych przypadkach różnice te można było tłumaczyć odmienną budową drobinową związków typu para np. w przypadku kwasów hydroksy-benzoesowych. Dla kwasu np. para-hydroksybenzoesowego możnaby przyjąć wzór chinoidowy: $O = C_6H_4 = C(OH)_2$, który w przeciwstawieniu do wzorów izomeronów tego związku typu meta i orto, o budowie t. zw. benzoidowej, tłumaczyłby jego odrębne zachowanie się pod względem optycznym. Możliwość taka nie zachodziłaby jednak w przypadku kwasów metoksybenzowych, które wobec braku wolnej grupy wodorotlenowej nie mogą posiadać budowy chinoidowej.

Tymczasem doświadczenia autorów wykazały, że kwas p-metoksy-benzoesowy absorbuje około sześć razy silniej aniżeli kwas m-metoksy-benzoesowy, wobec czego przyczyna niezwykłego zachowania się związków typu para musi być inna niż ta, którą wyżej podano jako możliwą.

Na temże posiedzeniu czł. K. Dziewoński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z pp. J. Auerbachem i J. Moszewem, p. t. *O peri-benzoilobenzylonaftalenie i połączeniach pokrewnych.*

W poprzedniej pracy p. t. „O 1-4-dwubenzylonaftalenie i ketonach pokrewnych" (Spraw. z pos. i cz. P. A. U. za listopad 1929) autorzy wykazali, że działając chlorkiem benzoilu na 1-benzylonaftalen w obecności chlorku glinowego otrzymuje się jako główny produkt reakcji 1-benzylo-4-benzoilonaftalen (bezbarwne ośmiościany o t. t. 113°), z którego przez redukcję tworzy się 14 dwubenzylonaftalen, przez utlenienie zaś 1-4-dwubenzoilonaftalen. Z doświadczeń tych można było wysnuć wniosek, że obecność grupy benzylowej ($CH_2C_6H_5$) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego wywołuje skłonność do reakcyj podstawienia w położeniu 4 (para) tego układu.

Przedmiotem dalszych badań autorów była reakcja odwrotna do wspomnianej wyżej: działanie chlorkiem benzylu na 1 benzoilonaftalen w obecności chlorku glinowego. W tym wypadku uchwycono jako główny produkt reakcji inny benzoilo-benzylo-

naftalen (słupki jasno żółte o t. t. 142⁰), izomeryczny z wyżej wspomnianym. Związek ten, poddany utlenianiu rozc. kwasem azotowym, przechodzi w p e r i-dwubenzoilo - naftalen (t. t. 189 — 190⁰), dwuketon opisany w jednej z poprzednich prac autorów jako produkt utlenienia węglowodoru p e r i-dwubenzylonaftalenu (Spraw. z pos. i cz. P. A. U. **23**, 12). Z reakcji tej wynika, że przy działaniu chlorkiem benzylu na 1-benzoilo-naftalen grupa benzylowa wstępuje w położenie 8 (p e r i) względem grupy benzoilowej, znajdującej się w położeniu 1 i że produkt tej reakcji przedstawia p e r i-benzoilo-benzylo-naftalen. Obecność więc grupy benzoilowej (COC_6H_5) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego ma nieco inny wpływ na przebieg reakcji podstawienia w tym układzie, niż grupy benzylowej ($CH_2C_6H_5$)

Przedmiotem doświadczeń autorów było nadto dalsze studjum reakcji sulfonowania peri-dwubenzylonaftalenu i jej produktu kwasu p e r i-dwubenzylo-naftalenosulfonowego, który zbadano bliżej w postaci soli anilinowej (igiełki o t. t. 252—258⁰), chlorku (słupki o pt. 151⁰) i amidu (blaszki o t. t. 167⁰). Scharakteryzowano nadto w tej pracy dokładniej obydwa ketony, uzyskane w ciągu doświadczeń wyżej wspomnianych, tj. p e r i-benzoilo-benzylonaftalen i p e r i-dwubenzoilonaftalen, przez przemianę ich w różne pochodne. Interesującemi zwłaszcza związkami okazały się dwuoksym peri-dwubenzoilonaftalenu (blaszki żółte o t. rozkł. 270⁰) oraz dwufenylohydrazon (żółte słupki o t. t. 270—271⁰).

$$C_6H_5.\underset{1.}{CH_2}.C_{10}H_7 \xrightarrow{+C_6H_5COCl} C_6H_5\underset{1.}{CH_2}.C_{10}H_6.\underset{4.}{CO}.C_6H_5 \xrightarrow{utl.} C_6H_5\,\underset{1.}{CO}.C_{10}H_6.\underset{4.}{CO}.C_6H_5$$

$$C_6H_5.\underset{1.}{CO}.C_{10}H_7 \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} C_6H_5\underset{1.}{CO}.C_{10}H_6\underset{8.}{CH_2}C_6H_5 \xrightarrow{utl.} C_6H_5\underset{1.}{CO}.C_{10}H_6\underset{8.}{CO}.C_6H_5$$

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

1. Maszynoznawstwo chemiczne.

Installation et aménagement.

Nowoczesne aparaty do suszenia produktów chemicznych. — K. RENGEW. — *Chem. Ztg. 51, 496 (1929).*

Fabrykowanie produktów chemicznych na większą skalę wymaga niejednokrotnie suszenia sztucznego, które zazwyczaj odbywa się podgrzanem powietrzem, albo gazami spalinowemi. Proces suszenia musi się odbywać w zależności od produktów i ich własności. W praktyce czyni się zadość tym wymaganiom przez specjalne konstrukcje, co najlepiej ilustrują przykłady niektórych suszarń, wykonanych przez specjalną fabrykę suszarń B e n n o S c h i l d e, A. G. H e r s f e l d H. N.

S u s z a r n i a s z a f o w a znajduje zastosowanie dla produktów o różnych własnościach n.p. produktów farmaceutycznych, farb, past, kazeiny i t. p. Suszarnia ta składa się z szeregu pólek na wspólnym szkielecie, ułożonych nad sobą, które dają się razem wysuwać z szafy i mogą być napełniane zewnątrz. Podczas suszenia napełnia się drugie rezerwowe półki, aby uniknąć przerw. Suszarnie te mają specjalną cyrkulację powietrza, umożliwiającą dokładną regulację powietrza świeżego.

W s u s z a r n i t a ś m o w e j (ciągłej), produkt suszony znajduje się na przepuszczających powietrze taśmach transportowych (siatkach), które poruszają się w kanale. Powietrze przechodzi albo prostopadle do taśmy przez materjał suszony, albo z boku. Obydwa systemy są patentowane jako suszenie komorowe z cyrkulującym powietrzem. Wentylatory umieszczone na wspólnym wale tłoczą powietrze do poszczególnych komór. Powietrze po przejściu przez produkt suszony jest podgrzewane. Oprócz tego jest jeszcze kierunek przeciwprądowy powietrza do produktu suszonego, co daje możność regulacji stopnia nasycenia, zwiększając sprawność suszarni. Dalsze ulepszenie, to podział na komory, w których można utrzymać różne temperatury, tak że w komorze pierwszej, gdzie produkt jest mokry, może on być podgrzewany do 130⁰, bez obawy zepsucia.

S u s z e n i e b ę b n o w e używane jest przy produktach masowych, specjalnie takich, które podczas suszenia muszą być przewracane i mieszane, co przyśpiesza proces suszenia. Stosowane często przy suszeniu produktów odpadkowych, przy których koszty suszenia nie mogą być wysokie. W suszarniach tych mogą się jeszcze odbywać procesy dodatkowe, zachodzące w wyższych temperaturach, i t. p.

W zależności od własności produktów do suszenia stosuje się suszarnie współprądowe, lub przeciwprądowe.

Przy s u s z a r n i a c h w s p ó ł p r ą d o w y c h gazy mogą posiadać znacznie wyższą temperaturę, aniżeli materjał suszony bez obawy zepsucia. Szybkie odparowanie wilgoci obniża temperaturę i chroni od zbytniego przegrzania. Przez regulowanie można osiągnąć dowolny czas przebywania materjału suszonego w suszarni. Suszarnie te umożliwiają suszenie produktów najbardziej czułych na podwyższenie temperatur. Tak np. różne sole oddają wodę krystaliczną w stosunkowo niskich temperaturach. To „pocenie się" musi być usuwane przez powierzchniowe

odparowanie, każde przegrzanie natomiast może spowodować rozkład. Przy tlenkach metali temperatura ma wpływ na barwę. Wszystkie te zjawiska są uwzględniane przy budowie nowoczesnych suszarń tak, że można uzyskać produkt taki, jaki się chce.

Wnętrze suszarni bębnowej jest podzielone na komórki, przez co materjał suszony wypełnia równomiernie cały przekrój bębna, a przez obracanie stale się miesza i przesypuje. Gazy stykają się bezpośrednio z materjałem suszonym co zapewnia bardzo dobre wyzyskanie ciepła. Dla produktów suszonych, dla których zetknięcie się bezpośrednie z gazami nie jest wskazane, stosuje się ogrzewanie zewnętrzne. Suszarń takich używa się do suszenia, soli, farb ziemnych, rud, gliny, gipsu, materjałów opałowych i t. p.

S u s z a r n i e p r z e c i w p r ą d o w e znajdują zastosowanie, gdzie zależy na minimalnej zawartości wilgoci w produkcie suszonym, względnie wysokiem cieple przy suszeniu.

Do ogrzewania używa się palenisk koksowych, węglowych, ropnych, gazowych jak i podgrzewanego powietrza, względnie gazów spalinowych, odlotowych z istniejących palenisk.

Ze względu na działania chemiczne i termiczne, ważną rolę odgrywa materjał suszarń. Ostatnio wykonuje się suszarnie także ze stali nierdzewiejących z V2A, V4A, aluminjum, lautalu, miedzi, niklu, w całości lub też tylko wewnętrzne wypełnienie narażone na działanie chemiczne. Tak np. wykonała firma S c h i l d e suszarnie z blachy pocynowanej, która w ciągu kilkuletniego ruchu okazała się w zupełności odpowiednią. Dla suszarń, pracujących poniżej 100^0 wystarczy wykonanie przegród z drzewa. *J. K.*

---

3. Technologja paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłem ciśnieniem. I. Badanie katalizatorów przy pomocy krzywej ogrzewania. — S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physic. chem. Research.* ***12**, 193, (1930).*

Autor bada ważną dla technicznego wytwarzania ciekłych paliw reakcję redukcji tlenku węgla na katalizatorach. Aby zbadać własności katalizatorów, a w szczególności temperatur, w których dany katalizator jest najczynniejszy, ogrzewa autor w większej rurze przy pomocy oporowego pieca dwie umieszczone wewnątrz rurki: jedną z katalizatorem, drugą bez. W obydwu rurkach są umieszczone termoelementy, połączone ze sobą dyferencjalnie. Dodatnia różnica temperatur, powstała w rurce z katalizatorem z powodu ciepła reakcji, mierzona była galwanometrem. Temperaturę rury, umieszczonej w piecu, zwiększano stopniowo i ze stałą szybkością od pokojowej temperatury do 450^0.

Przepuszczano zawsze mieszaninę złożoną z równych objętości tlenku węgla i wodoru.

1) Stwierdzono, że miedź *Cu* nie daje żadnych wyników dodatnich.

2) Ważniejsze punkty krzywych, otrzymanych z niklem i kobaltem, jako katalizatorem są następujące (skład gazu jak wyżej):

Katalizator	Temperatura redukcji katalizatora	Początek redukcji	Temperatura maksymalnego wychylenia galwanometru I	II	Maksymalne wychylenie galwanometru I cm	II cm
Nikiel	250°	150°	268°	—	10,3	—
,,	300°	175°	280°	—	10,5	—
,,	350°	200°	294°	—	10,6	—
Kobalt	310°	184°	291°	417°	8,9	6,4
,,	350°	190°	—	319°	—	7,3
,,	420°	240°	322°	398°	1,8	8,2

3) Do 400^0 na niklu rozpad *Co* nie był obserwowany, natomiast stwierdzono redukcję tlenku węgla. Własności niklu, jako katalizatora, nie zależą od temperatury, w której był zredukowany, gdy był przygotowany.

4) Na kobalcie zaczynają się tworzyć wyższe węglowodory.

5) Żelazo się oksyduje w 300^0 i rozkłada *Co*.

W. M. K.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłem ciśnieniem. II. Badanie przy pomocy „krzywej ogrzewania" wpływu niektórych ciał na katalityczną czynność kobaltu. — S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physik. chem. Research* ***12**, 205, (1930).*

W aparaturze opisanej w części I autor badał wpływ dodawanych ciał na katalityczną czynność kobaltu. Tabelka daje zestawienie ważniejszych punktów na otrzymanych krzywych.

Dodatek	% dodano	Temp. redukcji	Początek redukcji	Temp. maksymalnego wychylenia galwanom. I	II	Maks. wychylenie galwanometrù I cm	II cm
—	—	310°	184°	291°	417°	8,9	6,4
K_2Co_3	0,1 (na tlenku kobaltu	,,	205°	302°	411°	7,6	5,8
	1 ,,	,,	204°	287°	375°	6,2	7,2
	10 ,,	,,	212°	283°	373°	4,8	6,0
Cu	37,4 (na kobalcie)	,,	177°	270°	—	6,7	—
	,, ,,	260°	177°	262°	—	8,4	—
	336,7 ,,	310°	226°	322°	—	5,3	—
ThO_2	15 ,,	,,	132°	222°	—	8,0	—
Al_2O_3	7,5 ,,	,,	173°	320°	389°	5,4	4,6
MnO	20 ,,	,,	211°	293°	440°	5,1	0,4

Najlepsze wyniki otrzymano z dodatkiem ThO_2. Dobrym okazał się również katalizator z dodatkiem miedzi. *W. M. K.*

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłem ciśnieniem. III. Otrzymywanie ciekłych węglewodorów zapomocą katalizatorów złożonych z kobaltu, miedzi i tlenku toru.—S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physik. chem. Research 12, 211, (1930).*

Należało znaleźć katalizator, któryby działał w niskiej temperaturze, ponieważ wyższe węglowodory rozpadają się, począwszy od 300° z wydzieleniem CH_4.

Aktywność katalizatora w ciągu 14 *godz* spadła z 74,5% na 19,8%. Szybkość 2 *l/godz* jest najdogodniejsza. Mniejsza szybkość powoduje powstawanie gazowych węglowodorów. Katalizator dany staje się ponownie aktywny po zredukowaniu powtórnem.

Maksymalna wydajność następuje w 250°. Poniżej tej temperatury powstają wyższe węglowodory. Wydajność olejów na tym katalizatorze jest lepsza, niż na dawniej opisanych.

Kilka wykresów i tablic ilustruje te wyniki.

W. M. K.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem. IV. Wpływ tlenku berylu, tlenku magnezu, tlenku cynku i kadmu na katalizator złożony z kobaltu i miedzi.— S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physik. chem. Research. 13, 93, (1930).*

1. Stwierdzono, że dodawanie MgO najsilniej zwiększało czynność katalizatora. W 240° kontrakcja gazów (a więc i katalityczna czynność) była największa i wynosiła 45% nawet po 15-godzinnej pracy katalizatora. Wydajność oleju (nafta i benzyna) była największa.

2. Dodatek BeO powoduje również wzrost czynności katalizatora, lecz sprzyja wydzielaniu się węgla, przeto wydajność produktów ciekłych była bardzo mała.

3. Tlenek cynku nieznacznie przyspiesza działanie katalizatora.

4. Dodatek kadmu powoduje zupełny zanik czynności katalizatora *Co — Cu*. *W. M. K.*

Zastosowanie gazu generatorowego z węgla drzewnego jako paliwa do silników samochodowych. — K. MIKI. — *J. Fuel Soc. Japan 9. 15 (1930).*

W miejsce benzyny, której zapasy z czasem się wyczerpią, najlepszem paliwem zastępczem dla silników samochodowych są zdaniem autora alkohol i węgiel drzewny.

Użycie tego ostatniego wymaga zainstalowania na wozie małego generatora celem zgazowania węgla drzewnego.

Autor wykonał doświadczenia z węglem drzewnym, stosując patentowany generator i silnik P a n h a r d'a; z doświadczeń wynika, że przy użyciu, jako paliwa, gazu z węgla drzewnego, sprawność motoru przy małej ilości obrotów była mniejsza, zaś przy dużej ilości obrotów była nieco większa, niż dla benzyny. Stosunek kompresji przy użyciu gazu z węgla drzewnego wynosił 6,0 względnie 7,0, przy użyciu benzyny 4,5.

Następnie wykonano doświadczenie na różnych wozach ciężarowych (T. G. E., Woosley, Ford i Chevrolet); stosunek kompresji wynosił zawsze 6,0. Doświadczenia wykonane z węglem drzewnym wykazały co następuje:

1. Startowanie jest łatwe, wóz gotowy do jazdy po upływie 5 do 10 minut od chwili zapalenia węgla w generatorze.

2. Na równej drodze osiąga się taką samą szybkość, jak przy użyciu benzyny.

3. Przy jeździe pod górę szybkość nieco mniejsza.

4. Regulacja szybkości nie jest łatwa, jak przy użyciu benzyny.

5. 1 *kg* węgla drzewnego wystarcza mniej więcej na przebycie tej samej drogi co 1 *l* benzyny, wobec czego koszta paliwa są w porównaniu z benzyną bardzo niskie (na japońskie stosunki węgiel drzewny kalkuluje się 50% taniej).

Autor dochodzi do wniosku, że w Japonji gaz z węgla drzewnego jest bardzo korzystnem paliwem dla silników samochodów ciężarowych.

B. R.

9. Technologja barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des matières colorantes et de la grande industrie organique.

Otrzymywanie kwasu 2-naftolo-3-karbonowego. — NATIONAL ANIL. A. CHEM. CO INC.—*Pat. am. 1 725 394.*—

Suchy β-naftolan sodowy poddaje się działaniu CO_2 w 150° pod zwykłem ciśnieniem przez 4—5 *godz* poczem ogrzewa się do 250°. Otrzymany w ten sposób kwas 2-naftolo-3-karbonowy nie zawiera innych kwasów naftolokarbonowych. *K. D.*

Otrzymywanie trwałych preparatów dwuazowych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 307 890.*

Sól dwuazową (np. siarczan), pochodną p-aminodwufenyloaminu (wzgl. połączeń tego typu) zadaje się azotynem sodowym w roztworze wodnym, albo mieszaninę soli podwójnej chlorku dwufenyloamino-4-dwuazonowego i chlorku cynku (w stanie suchym) oraz bezwodnego Na_2SO_4 i $NaNO_2$ zadaje się kwasem mineralnym.

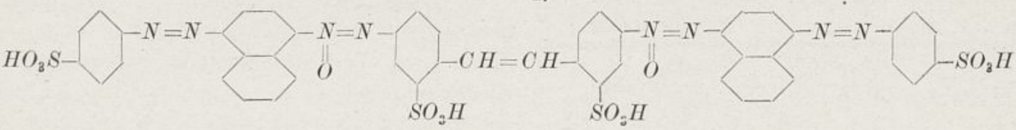
W podobny sposób otrzymuje się również trwały preparat dwuazowy, stosując jako jeden ze składników mieszaniny siarczan dwuazonowy pochodny 4-metoksy-4-aminodwufenyloaminy. *K. D.*

Otrzymywanie barwników azowych. — GES. CHEM. IND. BASEL.—*Pat. ang. 311 384.*

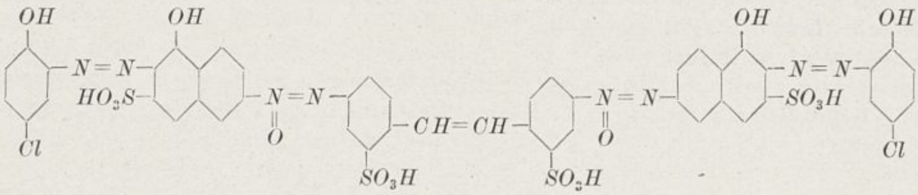
Kondensuje się 2 drobiny tego samego lub dwóch różnych barwników aminojednoazowych lub aminowieloazowych z drobiną kwasu dwunitrostylbenodwusulfonowego, dwunitrodwubenzylodwusulfonowego, albo wogóle produktów pochodnych przemian kwasu p-nitrotolueno-o-sulfonowego. Barwniki aminoazowe, pochodne sprzężenia połączeń o-hydroksydwuazowych, mogą być stosowane do reakcyj w postaci połączeń kompleksowych z metalami. Produkty kondensacji można poddawać następnie utlenianiu lub przemianie w związki kompleksowe.

Przykłady: 1) kondensacja barwnika aminoazowego, pochodnego sprzężenia dwuazowanego kwasu sulfanilowego z α-naftyloaminą, z solą *Na* kwasu dwunitrostylbenodwusulfonowego w obecności *Na OH*. Produkt reakcji, prawdopodobnie związek azoksowy (I), barwi bawełnę bezpośrednio na odcień brunatno czerwony. 2) Kondensacja kwasu dwunitrostylbenodwusulfonowego z barwnikiem azowym, pochodnym sprzężenia dwuazowanego 4-chloro-2-aminofenolu z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym. Produkt jej, prawdopodobnie barwnik azoksowy (II), można przetwarzać w substancji lub na włóknie działaniem soli *Cu* w połączenie kompleksowe. 3) Kondensacja połączenia *Cr* barwnika azowego, pochodnego sprzężenia dwuazowanej pochodnej kwasu 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowego i kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego, z kwasem dwunitrostylbenosulfonowym. Produkt reakcji, prawdopodobnie związek azoksowy (III), jest barwnikiem kwaśnym.

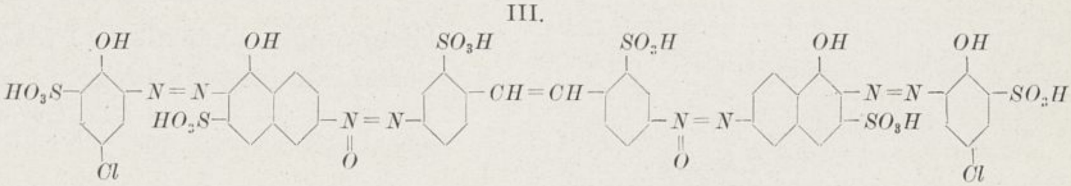
I.



II.



III.



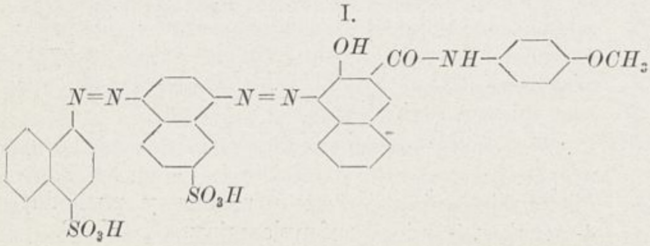
K. D.

Barwniki disazowe. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. franc. 655 962.*

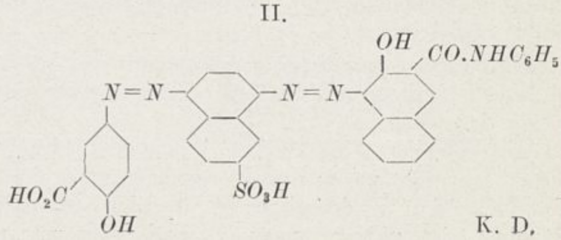
Sprzęga się z połączeniami kopulującemi dwuazowane barwniki aminoazowe o wzorze ogólnym $\left[Ar' - N = N - Ar''\right] \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H, \\ X \end{matrix}$ gdzie symbole *Ar'* i *Ar''* oznaczają reszty arylowe, *X* oznacza grupę karboksylową lub sulfonową. Barwniki, otrzymane w ten sposób, barwią wełnę na odcień niebieski albo niebieskawo czarny i odznaczają się trwałością.

Przykłady: 1) Dwuazowanym związkiem aminoazowym, otrzymanym przez działanie dwuazowanym kwasem 1-4-naftylaminosulfonowym na kwas 1-7-naftylaminosulfonowy, działa się na p-anizydyd kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymany związek disazowy (I) barwi wełnę na odcień niebieskawo czarny. 2) Dwuazowanym barwnikiem aminoazowym, pochodnym sprzężenia dwuazowanego kwasu p-aminosalicylowego i kwasu 1-7-naftylaminosulfonowego, działa się na anilid kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymany związek (II) barwi wełnę w kąpieli octowej na odcień niebieski, który przez chromowanie następne przechodzi w ciemno błękitny.

I.



II.

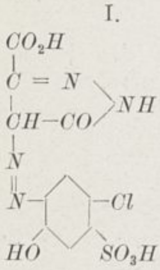


K. D.

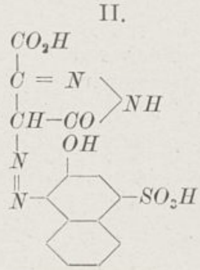
Barwniki azowe chromowalne i miedziowalne. — GES. CHEM. IND. BASEL. — *Pat. ang. 313 095.*

Połączenia o-hydroksy-dwuazowe kombinuje się z kwasami pyrazolonokarbonowemi albo ich estrami. Kwasy te otrzymuje się działaniem hydrazyny na estry kwasu szczawiooctowego. Barwniki, otrzymane w ten sposób, można chromować po wybarwieniu na włóknie lub przemieniać w połączenia z innemi metalami. Jako komponenty dwuazowe stosuje się: kwas 4-chloro-2-amino-1-fenolo-5-(lub-6-) sulfonowy, kwas 4-nitro-(lub-6-) 2-amino-1-fenolo-6-(lub-4-) sulfonowy, kwas 1-amino-2-hydroksynafta-leno-4-sulfonowy, jako zaś czynnik sprzęgający kwas 5-pyrazolono-3-karbanowy. Barwniki otrzymane, n.p. typu I lub II, można stosować do druku bawełny na zaprawie chromowej (jako laki o barwie fioletowej). W połączeniu z metalami tworzą one barwniki kwaśne zaprawne dla wełny. Związek np. barwnika z *Cu* barwi na odcień czerwonobrunatny, z *Cr* zaś na odcień czerwony.

I.



II.

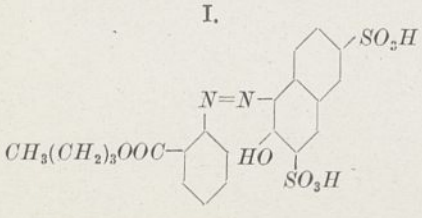


K. D.

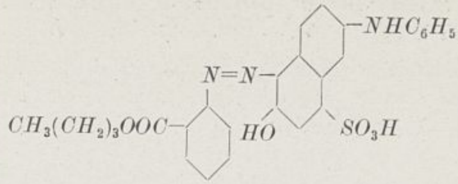
Barwniki azowe, odpowiednie do barwienia wełny i do otrzymywania laków. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 314 768.*

Dwuazowane pochodne estrów butylowych kwasów aminobenzoesowych, lub ich pochodnych kombinuje się z odpowiedniemi połączeniami sprzęgającemi. Barwniki otrzymane barwią wełnę w kąpieli kwaśnej i tworzą nierozpuszczalne połączenia (laki) z solami metali, solami zasad organicznych n.p. dwuheksyloaminą, guanidyną i t. p. N. p. barwnik pomarańczowy (I) otrzymuje się działając dwuazowanym estrem n-butylowym kwasu antranilowego na kwas 2-naftolo-3-6-dwusulfonowy, barwnik czerwony (II) działaniem dwuazowanego estru n-butylowego kwasu antranilowego na kwas N-fenylo-2-amino-6-naftolo-8-sulfonowy. Barwnik czarny (III) tworzy się działaniem dwuazowanej p-nitraniliny na kwas 1-amino-8-naftolo-3-6-dwusulfonowy w środowisku kwaśnem i następne sprzężenie w środowisku alkalicznem z dwuazowanym estrem n-butylowym kwasu antranilowego.

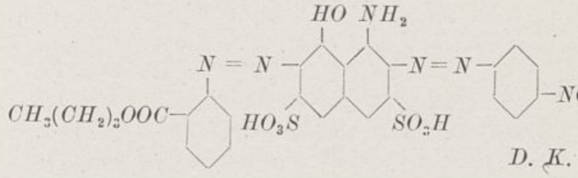
I.



II.



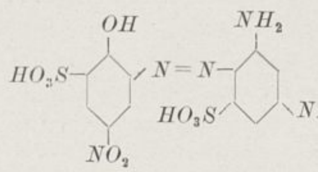
III.



D. K.

Barwniki orto-hydroksyazowe, tworzące sole kompleksowe chromowe. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 310 343.*

Dwuazowane pochodne o-aminofenoli, zawierające co najmniej dwa podstawniki o charakterze elektroujemnym, kombinuje się z kwasem m-fenylenodwuamino-5-sulfonowym lub jego pochodnemi. Barwniki, otrzymane w ten sposób, poddaje się działaniu soli *Cr*, łatwo metal ten oddających. N. p. barwnik (I), otrzymany przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego z kwasem 1-3-fenyleno-dwuamino-5-sulfonowym, przemienia się w sól kompleksową, która barwi wełnę lub skórę na odcień brunatny.

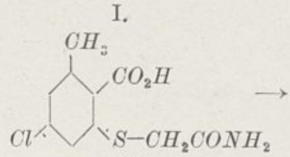


K. D.

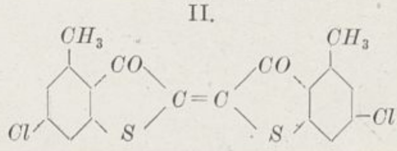
Otrzymywanie zabarwień i efektów drukarskich. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. franc. 662 718.*

Amid kwasu arylotioglikolo-o-karbonowego zmieszany z czynnikiem alkalicznym suszy się i paruje. N.p. nadrukowuje się tkaninę bawełnianą farbą, zawierającą obok zagęstnika (np. gumy brytyjskiej) i ługu sodowego amid kwasu 5-chloro-1-metylobenzeno-3-tioglikolo-2-karbonowego (I). Po wysuszeniu i poddaniu parowaniu tkaninę przepuszcza się przez kąpiel utleniającą, zawierającą n.p. żelazicyjanek potasowy lub sól kwasu podchlorawego. W ten sposób otrzymuje się bardzo trwałą czerwień o odcieniu niebieskawym (II) na włóknie.

I.



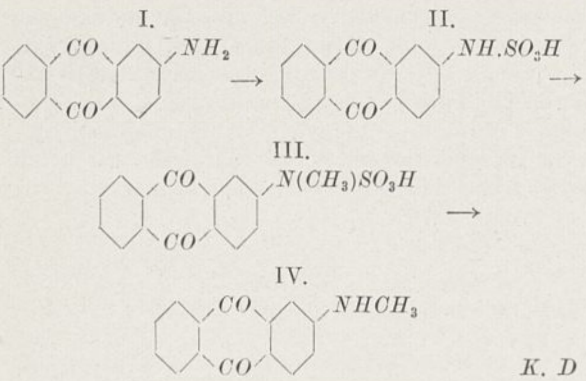
II.



K. D.

Otrzymywanie połączeń aminowych. — SCOTT. DYES. LTD.— *Pat. ang. 319 805.*

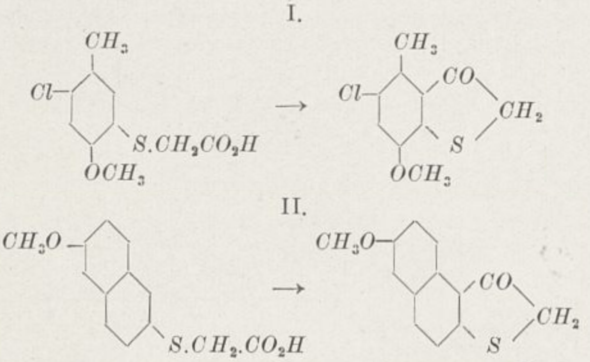
Działa się czynnikami alkilującemi lub aralkilującemi na kwasy sulfoaminowe, a produkty reakcji poddaje się hydrolizie. Np. 2-aminoantrachinon ogrzewa się w rozczynie pyridynowym z SO_3 do 120^0, poczem rozczyn wlewa się do rozcieńczonego roztworu Na_2CO_3 i po przesączeniu miesza się z siarczanem dwumetylowym w 50^0. Po zmetylowaniu zakwasza się zapomocą HCl i ogrzewa do wrzenia. W ten sposób tworzy się 2-metyloaminoantrachinon (I→IV). Tworzący się pośrednio kwas sulfaminowy (II) można wydzielić zapomocą $NaCl$ w postaci soli Na. W podobny sposób można również benzylować 2-aminoantrachinon, działając $C_6H_5CH_2Cl$ na wspomniany wyżej kwas sulfaminowy. Działaniem czynników metylujących na kwas dwusulfaminowy pochodny 1-4-dwuaminoantrachinonu otrzymuje się pochodną dwumetylową tego związku. Otrzymany produkt reakcji barwi jedwab octanocelulozowy na odcień czerwonawo niebieski.



K. D

Otrzymywanie alkoksy-3-oksytionaftenów. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 289 493.*

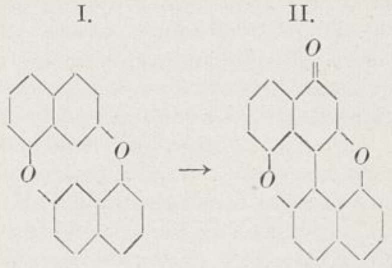
Kwasy alkoksy-halogenotioglikolowe pochodne benzenu (np. kwas 1-metylo-6-chloro-4-metoksybenzeno-3-tioglikolowy) albo kwasy alkoksy-pochodne naftalenotioglikolowe (np. kwas 6-etoksynaftaleno-2-tioglikolowy) poddaje się w rozczynie (np. w chlorobenzolu) działaniu bezwodnego $AlCl_3$. (Otrzymuje się połączenia oksytionaftenowe lub ich produkty utlenienia, barwniki odpowiednie tioindygowe.



K. D

Utlenianie dwutlenku dwunaftylenu. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.— *Pat. franc. 661 976.*

Dwutlenek dwunaftylenu (I) w postaci delikatnie rozmieszanej z 25%-wym H_2SO_4 zadaje się wodnym rozczynem CrO_3 w $40-50^0$. Otrzymany chinon dwutlenku dwunaftylenu (II) przedstawia się jako substancja brunatno czerwona, która z hydrosulfitem tworzy rozczyn kadziowy, barwiący bawełnę na odcień żółtawobrunatny.

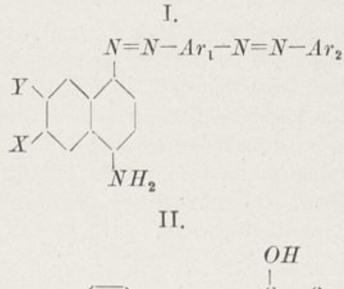


K. D.

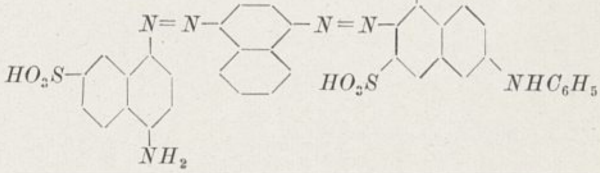
Barwniki bezpośrednie dla jebwabiu sztucznego. — E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. *Pat. ang. 318 892.*

Jako barwniki dla jedwabiu sztucznego stosuje się związki disazowe o wzorze ogólnym (I.), gdzie Ar_1 wyraża rdzeń aromatyczny, niezawierający wolnych grup OH lub NH_2, Ar_2 resztę kwasu 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego albo jego pochodnej N-podstawnej, symbole zaś X: atom H lub grupę SO_3H, Y: grupę SO_3H lub atom H (wykluczona jest obecność w tym rdzeniu 2 grup SO_3H t. j. wykluczone : X i $Y = SO_3H$). — N.p. dwuazowaną pochodną kwasu 1-acetylo-4-aminonaftaleno-6-sulfonowego kombinuje się z kwasem 1-naftyloamino-6-sulfonowym, poczem otrzymany produkt sprzężenia dwuazuje się i sprzęga ponownie z kwasem 2-fenyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym. W otrzymanym barwniku zmydla się grupę acetylową. Barwniki tego typu (II) barwią jedwab sztuczny typu wiskozy w kąpieli obojętnej, zawierającej mydło i sól glauberską, na odcień fioletowy lub niebieski.

I.



II.

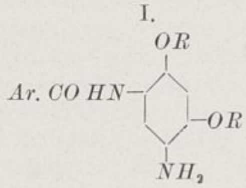


K. D.

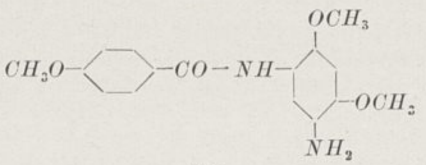
Barwniki azowe.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—*Pat. ang. 312 297.*

Arylidy kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego kombinuje się w substancji lub na włóknie z dwuazowemi pochodnemi eterów dwualkilowych lub dwuaralkilowych 4-amino-6-aroiloaminorezorcyny (typu I). Otrzymuje się wybarwienia na włóknie o odcieniu fioletowym, trwałe na pranie, chlor i alkalja. Jako czynniki składowe, odpowiednie dla dwuazowania, można wymienić n.p. połączenia takie, jak eter dwumetylowy, dwuetylowy lub dwubenzylowy 4-amino-6-benzoiloaminorezorcyny, dalej eter dwumetylowy 4-amino-6-(-p-metoksybenzoilo-) lub 4-amino-6-(-p-chlorobenzoilo-)-aminorezorcyny (II lub III). Etery takie otrzymuje się np. przez redukcję eterów odpowiednich 4-6-dwunitrorezorcyny na pochodne nitro-aminowe, ich benzoilowanie i redukcję pochodnych nitro-aminobenzoilowych. Eter 4-6-dwunitro-1-3-rezorcynodwubenzylowy otrzymuje się przez kondensację 1 drob. 4-6-dwunitro-1-3-dwuchlorobenzenu z 2 drob. benzyloalkoholu (IV—V).

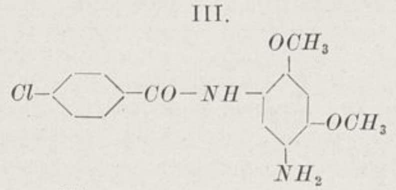
I.



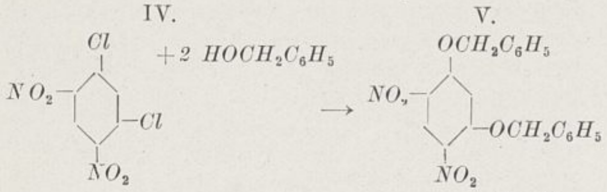
II.



III.



IV. V.



K. D.

Barwniki azowe.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—*Pat. ang. 311 400.*

2'-metylo-5'-izopropylo-1'-anilid kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego (I), związek, który otrzymuje się działaniem 2-metylo-5-izopropylo-1-aminobenzolu na chlorek kwasu 2-3-dwuhydroksynaftoesowego, kombinuje się na włóknie lub w substancji z połączeniami dwuazowemi. Np. działaniem na to połączenie tetrazowaną dwuanizydyną otrzymuje się wybarwienie indygowo niebieskie, z dwuazowaną p-nitraniliną względnie eterem dwumetylowym aminohydrochinonu i t. d. zabarwienia zielonawo czarne do czysto czarnych.

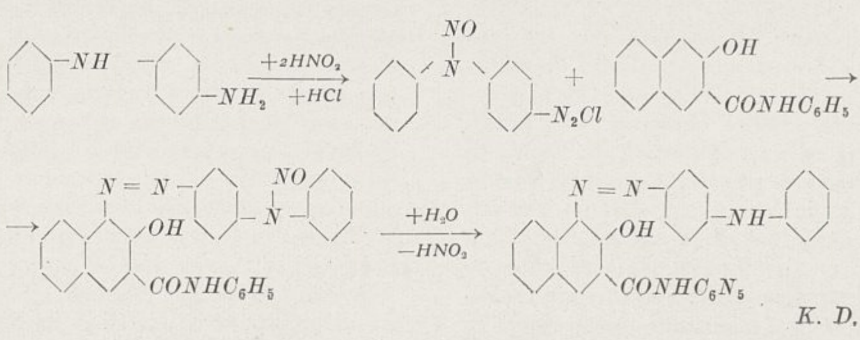
K. D.

Otrzymywanie barwników azowych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—*Pat. ang. 313 865.*

Połączenia 4-dwuazo-N-nitrozo-dwuarylowe, nie zawierające zgoła grup CO_2H i SO_3H, sprzęga się w substancji, lub na włóknie, lub w obecności substratu z arylidami kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymuje się na włóknie wybarwienia o odcieniu szarym lub fioletowym, które po traktowaniu ich środkami zmydlającemi lub redukującemi przechodzą w niebieski.

Odpowiednie związki dwuazo-nitrozowe otrzymuje się działaniem drob. $NaNO_2$ na 1 drob. połączenia typu 4-amino-dwufenyloaminy w obecności kwasu mineralnego. Barwnik, otrzymany n.p. działaniem chlorku 4'-metoksy-N-nitrozodwufenyloamino-4-dwuazowego i anilidu kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego, tworzy na włóknie zabarwienie granatowo czerwone, które działaniem rozczynu Na_2S i środka emulgującego przechodzi w niebieskie. Podobne zabarwienia otrzymuje się z połączeń takich, jak 4-aminô-dwufenyloaminy, 4'-etoksy-4-aminodwufenyloaminy itp.

Dwufenyloaminowe pochodne, odpowiednie dla wspomnianego typu reakcyj, otrzymuje się przez kondensację wskazanych połączeń z grupą NH_2 i kwasu p-nitro-chlorobenzolosulfonowego (wzgl. jego pochodnych podstawienia rdzeniowego), redukcję grupy NO_2 i odszczepienie grupy SO_3H przez hydrolizę.



K. D.

15. Diversa.

Konserwacja masła. — R. DE FAZI· — *Giorn. Chim. Ind. Applicata 11, 490, (1929).*

Do próbek masła dodawano od 0,05%—0,30% heksametylenotetraminy i pozostawiano w temperatnrze stałej, wynoszącej 20⁰, 30⁰ i 40⁰. Okazało się, że próbki masła, zawierające poniżej 0,10% heksametylenotetraminy zaczynały opalirować już po 21 dniach, podczas gdy zawierające jej od 10%, do 0,30% psuły się w 40⁰ po 14 dniach, w 30⁰ po 49 dniach, a w 20⁰ po 77 dniach. Masło zwyczajne zaś w 30⁰ wytrzymuje w stanie świeżym zaledwie dwa tygodnie. *Z. S.*

Z badań rentgenograficznych nad budową włókna roślinnego.—SIR WILLIAM BRAGG.— *Podług przemówienia w Royal Istitution ref. Discovery. 11. 71. (1930):*

Celuloza jest podstawowym związkiem chemicznym świata roślinnego, w odróżnieniu od świata zwierzęcego. Zastanawiającą jest ta wyłączność celulozy, która każe się domyślać, że związek ten dla wytrzymałości szkieletów roślinnych posiada specjalne znaczenie. Otóż z badań chemicznych już od dawna wiadomo, że celuloza przedstawia wielokrotność grup: $[C_6H_7O_2(OH)_3]n.H_2O$. gdzie n pozostaje narazie wielkością nieznaną.

Lecz dla przemysłu włókienniczego i celulozowego, do których dziś przyłączył się jeszcze potężny przemysł sztucznego jedwabiu, kwestja budowy cząsteczki celulozy jest rzeczą drugorzędnej wagi, a na pierwszy plan wysunął się problem budowy wewnętrznej włókna roślinnego jako takiego, a w szczególności zagadnienie, czy ma się tu do czynienia ze związkiem chemicznym wyższego rzędu niż sama celuloza, czy też tylko ze specjalną formą morfologiczną.

Otóż wiele światła na ten problem rzuciły najnowsze badania włókien roślinnych przy pomocy promieni rentgena. Jeśli przepuścić wiązkę tych promieni przez włókno roślinne jakiegokolwiek pochodzenia, a więc czyto bawełny, czy konopi, lub juty, to promienie te zostaną w ten sposób rozproszone, że płyta fotograficzna umieszczona poza włóknem odbierze szereg punkcików ułożonych w regularny obraz geometryczny. Dla wyjaśnienia tak powstałego obrazu geometrycznego można zastosować najnowsze metody, zapomocą których wewnętrzną strukturę kryształów bada się promieniami rentgena. Gdyż oczywiście powstawanie takiego obrazu w przypadku celulozy kazało zgóry przypuszczać, że mamy tu również do czynienia, w głównej części, z drobnemi kryształkami. Okoliczność, że włókna różnych roślin, a nawet zwierząt dają zawsze ten sam obraz geometryczny, wskazuje, że włókna te z punktu widzenia chemicznego są zawsze jedną i tą samą substancją, a różnice zewnętrzne są natury tylko morfologicznej. Dalej można, przez wymierzenie odległości między ciemnemi plamkami na obrazie, wywnioskować, że w kryształkach tych występuje pewna regularność równoległa do podłużnego kierunku włókna, jakoże wymiary odnośne dadzą się ściśle oznaczyć. Regularność ta okazała się identyczną z tą, jaka na podstawie badań ściśle chemicznych nad budową cząsteczki celulozy już pierwej została ustaloną.

Cechą zasadniczą tej, w ten sposób stwierdzonej budowy cząsteczkowej celulozy, uzyskanej czy to prześwietlaniem promieniami rentgena, czy też metodami czysto chemicznemi, jest długi łańcuch, składający się z licznych członów grupowych:

$$C_6H_7O_2\,(OH)_3 - C_6H_7O_2(OH)_3 - C_6H_7O_2\,(OH)_3 - \dots - C_6H_7O_2\,(OH)_3$$

Z rozmieszczenia i odległości poszczególnych punktów można w przybliżeniu oznaczyć natężenie wiązań atomowych. Otóż okazało się, że wiązania wewnątrz każdej, poszczególnej grupy: $C_6H_7O_2\,(OH)_3$, są znacznie silniejsze, niż wiązania między niemi w łańcuchu. Jest to zgodne z własnościami chemicznemi celulozy i cukrów, gdyż wiadomem jest, jak łatwo jest rozbić celulozę, czyli zhydrolizować na grupy składowe, dające, po dołączeniu cząsteczki wody, glikozę, a jak natomiast znowu jest trudno rozłożyć cukier na prostsze elementy. Analiza rentgenowska potwierdza to świetnie w sposób niejako obrazowy.

Prócz jednak tych dwóch rodzajów wiązań, analiza rentgenowska ujawniła jeszcze trzeci, utrzymujący w skupieniu poszczególne całe łańcuchy (t. j. cząsteczki celulozy):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]n{\cdot}H_2O - [C_6H_7O_2(OH)_3]n{\cdot}H_2O - [C_6H_7O_2\,(OH)_3]\,n{\cdot}H_2O$$

Co jednak w tej analizie było najbardziej godnem uwagi, a nawet poniekąd nowem, to to, że właśnie te ostatnie wiązania międzycząsteczkowe przedstawiają się jako najsilniejsze, bo pod względem wielkości ich natężenia okazały się równe wiązaniom międzycząsteczkowym kryształu djamentowego! Jest to jednak całkiem naturalne, gdyż ten trzeci rodzaj wiązań jest istotny dla budowy włóknistej celulozy, i dzięki tym wiązaniom włókno roślinne posiada pewną wytrzymałość na rozerwanie.

Natomiast wiązania międzycząsteczkowe w kierunku poprzecznym do łańcuchów, jak powyższa analiza to również wykazuje, są daleko słabsze, z czego wynika, że włókna roślinne, przedstawiając typ krystalizacji włóknistej, dają się rozszczepiać na coraz delikatniejsze włókienka. Dalsze badania wykazały, że prześwietlając włókno silnie napięte, otrzymamy na obrazie skupienia atomów, przedstawiające cząsteczki celulozy, w postaci silnie wydłużonej. Gdy ciężar napinający włókno zaczyna się zbliżać do granicy wytrzymałości włókna, wówczas widać na obrazie, jak owe skupienia atomów zaczynają się ślizgać jedne obok drugich,

aż wreszcie po przekroczeniu tej granicy, rozchodzą się zupełnie i włókno się urywa.

W rezultacie tych spostrzeżeń można powiedzieć, że włókno roślinne przedstawia typ krystalizacji włóknistej, przyczem istnieje podstawa do przypuszczenia, że na te krystaliczne włókna składają się drobne twory krystaliczne, któremi są cząsteczki celulozy.

Inż. J. Rosenblatt.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonaise

Okręg Śląski. Dn. 13 b. r. odbyło się Zebranie Organizacyjne Okręgu Śląskiego.

Obecnych osób 26. Zebranie rozpoczęło się o godz. 19 min. 20.

Zebranie zagaił kol. Giziński, zapraszając na przewodniczącego koł. Zajączkowskiego, który ze swej strony zaprosił na asesorów kol. kol. Bojanowskiego i Jabłońskiego, na sekretarza kol. Justata.

Zebranie przyjęło nast. porządek obrad:

a) Referat o celach i organizacji Związku.

b) odczytanie statutu i sprawozdania z Walnego Zebrania Organizacyjnego.

c) Przyjmowanie zgłoszeń nowych członków.

d) odczytanie spisu członków okręgu, którzy już zgłosili akces do Związku i zostali przyjęci.

e) Wybór Zarządu Okręgowego.

f) Wybór Okręgowej Komisji Rewizyjnej.

g) Wybór Okręgowego Sądu Koleżeńskiego.

h) Wolne wnioski.

Punkty porządku dziennego a i b zreferował kol. Pillich, udzielając informacyj i wyjaśnień.

Przed przystąpieniem do następnego punktu porządku obrad zabrał głos kol. Borkowski, który biorąc pod uwagę fakt, że wielu kolegów pracujących na Śląsku o dzisiejszym zebraniu nie było powiadomionych oraz, że termin tego zebrania nie był ogłoszony w prasie miejscowej, dzięki czemu niepowiadomieni i niepoinformowani koledzy będą mogli być przyjmowani do Związku tylko w charakterze członków nadzwyczajnych, złożył wniosek następujący:

„Po odczytaniu przez Komitet organizacyjny listy proponowanego Zarządu Okręgowego, Zebranie Organizacyjne Śląskiego Okręgu Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej odracza się do dnia 27 b. m. z tem, że termin ten będzie podany do publicznej wiadomości przez ogłoszenie w gazetach"-

Wniosek popierał wnioskodawca. Przeciw wnioskowi przemawiał k. Pillich. Wniosek upadł. (17 głosów przeciw).

Aby dać możność obradującym wypełnienia kwestjonarjuszy zgłoszeniowych przewodniczący zarządził 10 minutową przerwę.

Listę członków Okręgu, którzy już zgłosili swój akces do Związku odczytał kol. Pillich.

Władze Okręgowe zostały wybrane w następującym składzie:

Zarząd: Prezes kol. Hryniewiecki, vice-prezes kol. Giziński, sekretarz kol. Justat, skarbnik kol. Pillich.

Członkowie Zarządu: kol. Borkowski, kol. Hawliczek, kol. Jabłoński.

Zastępcy: kol. Syryczyński, kol. Winczakiewicz.

Komisja Rewizyjna: kol. Matejak, kol. Towtkiewicz, kol. Zajączkowski.

Wszyscy zostali wybrani przez aklamację.

Sąd Koleżeński: Członkowie kol. Bachlida, kol. Kaczorowski, kol. Kozłowski, zastępca kol. Kościukiewicz.

Kol. Pillich podniósł konieczność nawiązania i utrzymania przez nowoobrany Zarząd możliwie bliskiego kontaktu ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników woj. Śląskiego, oraz sprawę doradcy prawnego, załatwienie czego zebranie powierzyło jednomyślnie Zarządowi.

Zebranie uchwaliło następujący wniosek kol. kol. Kościukiewicza i Czerniakowa:

1) ponieważ obecność lub nieobecność kogokolwiek z kolegów nie może decydować o tem, czy dany kolega ma być członkiem zwyczajnym lub nadzwyczajnym

2) ponieważ wielu z kolegów nie mogło być obecnych na zebraniu z przyczyn od siebie niezależnych (urlopy, delegacje służbowe, służba wojskowa) — niżej podpisani stawiają wniosek następujący: Zarząd zechce w miarę możności uwzględnić wyjątkowe warunki okresu urlopowego w jakim zostało zwołane zebranie organizacyjne i kolegów, mających dane zgodne ze statutem na przyjęcie na członków zwyczajnych — przyjąć ich w tym charakterze.

Na wniosek kol. Syryczyńskiego zebranie powierzyło Zarządowi ogłoszenie w czasopismach technicznych komunikatu o utworzeniu Okręgowego Koła Związku Inżynierów Chemików Rzeczp. Polskiej.

Na wniosek kol. Landaua i Zajączkowskiego Zebranie daje Zarządowi jako dyrektywę podjęcie akcji ochrony prawnej zawodowej pracy inżyniera chemika.

Zebranie przyjmując wniosek kol. Pillicha powierza Zarządowi podjęcie kroków dla brania udziału w Radzie Kształcenia Technicznego i zabierania głosu w tej dziedzinie.

Zebranie, przychylając się do wniosku kol. Gizińskiego, poleca Zarządowi życzliwe ustosunkowanie się do chemików-techników.

Zebranie zamknięto o godz. 22 min. 20.

Zarząd Okręgu Śląskiego komunikuje, że narazie z powodu braku własnego lokalu wszelką korespondencję należy kierować na ręce sekretarza Okręgu Śląskiego kol. A. Justata (Chorzów, Państwowa Fabryka Związków Azotowych).

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Z badań nad budową witamin. Rąbek światła na budowę tych tajemniczych substancyj, odgrywających tak ważną rolę w rozwoju fizjologicznym ludzi i zwierząt, rzucają najnowsze prace prof. von Eulera, kierownika labor. chem. w Sztokholmie, ostatnio laureata nagrody Nobla.

Najważniejsze rezultaty prace te przyniosły w odniesieniu do t. zw. A-witamin, substancyj zawartych w burakach i marchwi; mają one decydujący wpływ na wzrost organizmu, a brak ich może wywołać nawet zupełny zastój w rośnięciu.

Otóż niezwykle interesująco przedstawia się wykrycie przez von Eulera przyczynowego związku między A-witaminami, występującemi w burakach, a barwnikami naturalnemi, jakie tamże równocześnie się znajdują. Mianowicie v. E. stwierdził, że te gatunki buraków wykazują największą aktywność A-witaminową, które równocześnie są najbogatsze w barwniki naturalne.

Celem wyjaśnienia tego związku zwrócił się v. E. do prof. Pawła Karrera z uniwersytetu w Zurychu, znanego i bardzo zasłużonego badacza w dziedzinie roślinnych barwników, który dla tych badań oddał do dyspozycji swoją poważną kolekcję barwników naturalnych. Do eksperymentów zastosowano następujące barwniki roślinne: Karotynę, jako barwnik charakterystyczny dla buraków, jak i wogóle roślin z rodziny *daucus carota*. Następnie izomeryczną z nią likopinę, barwnik występujący w pomidorach; dalej ksantofil, zbliżony do chlorofilu; wreszcie krocetynę, charakterystyczną dla szafranu.

Próby wykonywano w ten sposób, że do uwolnionego z wszelkich witamin pożywienia, dodawano następnie pewnych ściśle określonych witamin, za wyjątkiem tylko A-witaminy. Przez karmienie stałe takiem pożywieniem młodych zwierzątek, objawiał się zawsze po 14 dniach zupełny zastój w rozwoju; wstrzymanie rozwoju znikało natomiast zaraz, gdy do pożywienia tego dodawano dziennemi porcjami po 0.01 *mg* barwnika burakowego t. j. karotyny.

Celem przekonania się, czy przypadkiem pewne drobne zanieczyszczenia barwnika nie działały tu jako A-witaminy, zajęto się specjalnie oczyszczaniem karotyny do możliwie dalekich granic. Przy 0.1% zanieczyszczeń barwnik ten działał nadal bez zmiany jak A-witamina. Wobec tego zatem, że inne wyżej wymienione barwniki przy tych próbach nie wykazywały wogóle żadnego działania witaminowego, ustalono ostatecznie, że „najczystsze preparaty karotyny są zarazem najczystszemi preparatami A-witamin". Orzeczenie to potwierdzają równocześnie prace Thomasa Moore'a w Cambridge i japońskiego instytutu w Inzuki. — Doniosłości tego faktu nie można przeoczyć, jeśli się uwzględni, że budowa cząsteczkowa karotyny jest już znaną. Tem samem bowiem i budowa jednej z najważniejszej witamin byłaby już odkrytą.

J. R.

Międzynarodowy Kongres Chemji Włókienniczej w Medjolanie odbył się w dniach od 12 do 14 czerwca. Z pomiędzy uczestników wymienić należy przedewszystkiem dr. A. Lauterbacha, prezesa Międzynarodowego Związku Chemików Kolorystów, liczącego w 30 państwach, przeszło 1000 członków, z których przeszło stu przybyło do Medjolanu na kongres, dalej przedstawiciela francuskiego Związku Chemików Przemysłu Włókienniczego opata J. Pinte, przedstawiciela Węgier dr. T. de Kreesztes, wreszcie licznych przedstawicieli przemysłu włoskiego z dr. Masera, prezesem Związku Włoskiego Chemji Włókienniczej i Kolorystycznej i kom. E. Colli, prezesem koncernu Aziende Chimiche Nazionali Associate (AGNE) na czele. Z ramienia koncernu fabryk jedwabiu A. Clerici brał udział w kongresie rodak nasz, inż. A. Majmon były naczelnik wydziału w Ministerstwie Przemysłu i Handlu w Warszawie, obecnie dyrektor fabryki Clerici w Portichetto, pod Como. W dniu zamknięcia kongresu, na wniosek dr. Masera, uchwalono utworzenie Międzynarodowej Konfederacji Chemji Włókienniczej i Kolorystycznej z tymczasową siedzibą w Bazylei; opracowanie statutu nowego ciała poruczono dr. Tagliani z tem, że ma on być przedłożony przyszłorocznemu kongresowi, który odbędzie się w Paryżu.

Kongresy w Leodjum: Kongres farmaceutyczny od 6—9-tego sierpnia, Kongresy betonu i żelbetu oraz konstrukcyj metalowych, od 30 sierpnia do 7 września, Kongres chemji przemysłowej pod przewodnictwem Henryka le Chatelier, od 7—14 września, Międzynarodowy kongres fizjoterapeutyczny od 14 do 18-tego września oraz Kongres Unji Międzynarodowej Chemji Czystej Stosowanej od 14—21 września, na który zgłoszono m. in. następujące wykłady: Bertrand *Z historji chemji*, Votoček *Pentozy i pentozany*, Hanoworth *Budowa mono i polisacharydów*, Hudson i Lowry *Zdolność skręcania światła u cukrów*, Pictet *Budowa skrobi*, Karrer *Budowa polisacharydów*, Pringsheim *Ciężary drobinowe polisacharydów*, Mark *Zastosowanie promieni rentgenowskich do badań nad budową polisacharydów i ich pochodnych*, Leuser *Postępy w zastosowaniu celulozy*, Schmidt-Nielsen *O technicznej przeróbce celulozy*, Duclaux *Stan koloidalny celulozy i jej pochodnych*, Viviani i Grottanelli *Fizykalne postępy w dziedzinie sztucznych jedwabi.*

Instytut węglowy z zadaniem badań chemicznych i mikrograficznych węgla tworzy się przy wydziale przyrodniczym uniwersytetu w Lille.

Rafinerja benzyn i benzoli przy pomocy powietrza zozonizowanego studjuje się obecnie w laboratorjum górniczym Zagłębia Sary, z zamiarem zmniejszenia a nawet usunięcia użycia kwasu siarkowego w tym celu, a co za tem idzie uniknięcia znacznych strat w paliwie płynnem.

Górnictwo węglowe Polski w roku 1929

I Załoga

Rok	Całkowita załoga	Z tego pod ziemią	Z całkowitej załogi przypada na: Polski Górny Śląsk ogółem	Polski Górny Śląsk pod ziemią	Dąbrowę ogółem	Dąbrowę pod ziemią	Kraków ogółem	Kraków pod ziemią	Cieszyn ogółem	Cieszyn pod ziemią
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	121 201	81 102	89 581	60 177	23 560	15 299	6 975	4 716	1 085	910
1926	113 337	76 525	76 875	53 948	26 900	15 984	8 224	5 589	1 338	1 004
1927	113 734	77 068	77 074	54 220	27 155	16 386	8 259	5 505	1 246	957
1928	112 568	76 943	77 559	55 197	25 319	15 248	8 466	5 580	1 224	918
1929	125 582	86 585	87 385	62 513	27 646	16 912	9 233	9 174	1 318	986
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . .	13 014	9 642	9,826	7 316	2 327	1 664	767	594	94	68
w odsetkach	11,56%	12,53%	12,67%	13,25%	9,19%	10,91%	9,06%	10,65%	7,68%	7,41%

II Wydobycie węgla kamiennego

Rok	Wydobycie węgla kamiennego ogółem t	1913=100%	Z tego przypada na: Polski Górny Śląsk t	1913=100%	Dąbrowę t	1913=100%	Kraków t	1913=100%	Cieszyn t	1913=100%
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	3 415 441	100,00	2 666 492	100,00	569 466	100,00	164 232	100 00	15 251	100,00
1926	2 979 952	87,25	2 162 513	81,10	602 669	105,83	196 355	119 56	18 415	120,74
1927	3 169 283	92,79	2 310 919	86,66	637 218	111,90	203 368	123 83	17 778	116,57
1928	3 379 441	98,95	2 517 384	94,41	633 982	111,33	211 115	128 55	16 960	111,20
1929	3 845 634	112,60	2 845 309	106,71	745 033	130,83	237 038	144 33	18 254	119,67
Rocznie:										
1928	40 553 290	—	30 208 608	—	7 607 787	—	2 533 381	—	203 514	—
1929	46 147 611	—	34 143 711	—	8 940 396	—	2 844 459	—	219 045	—
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . .	5 594 321	—	3 935 103	—	1 332 609	—	311 078	—	15 531	—
w odsetkach	13,79%	—	13,03%	—	17,52%	—	12,28%	—	7,63%	—

III Całkowity zbyt węgla kamiennego

Rok	Całkowity zbyt t	1913=100%	Z całkowitego zbytu przypada na: Polski Górny Śląsk t	1913=100%	Dąbrowę t	1913=100%	Kraków t	1913=100%	Cieszyn t	1913=100%
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	3 129 273	100,00	2 447 937	100,00	518 825	100,00	[1]) 150 000	100,00	12 511	100,00
1926	2 698 201	86,22	1 983 373	81,02	535 493	103,21	166 570	111,05	12 762	102,03
1927	2 812 622	89,88	2 073 528	84,71	555 563	107,08	171 234	114,16	12 297	98,29
1928	3 079 211	98,40	2 323 095	94,90	564 426	108,79	180 388	120,26	11 302	90,34
1929	3 446 463	110,14	2 573 099	105,11	661 832	127,56	199 731	133,15	11 801	94,32
Rocznie:										
1928	36 950 537	—	27 877 139	—	6 773 114	—	2 164 659	—	135 625	—
1929	41 357 556	—	30 877 192	—	7 941 983	—	2 396 770	—	141 611	—
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . .	4 407 019	—	3 000 053	—	1 168 869	—	232 111	—	5 986	—
w odsetkach	11,93%	—	10 76%	—	17,26%	—	10,72%	—	4,41%	—

Zeitschrift d. Oberschles. Berg-u. Hüttenm. Ver. ***69.*** *237. (1930).*

[1]) Obliczono szacunkowo, ponieważ dokładnych danych nie posiadamy.

Patenty Polskie

z dziedziny technologji chemicznej za rok 1929

Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'anné 1929

Instalacje paleniskowe. Kl. 24.

Gaz. Urządzenie do wytwarzania — u. I. G. Farbenindustrie. A. G. 1929 r. P. P. 10376. e 3

Generator gazu. Compound Gas Power Comp. Limited. 1929 r. P. P. 10483. e 5

Generator gazu. K. A. Widegren i E. H. Widegren. 1929 r. P. P. 11319. e 5

Generator gazu. Société d'application du gaz aux moteurs Sagam. 1929 r. P. P. 9973. e 3

Generatory gazowe. Urządzenie do wytwarzania pary dla — ych. Rasselsteiner Eisenwerks-Gesellschaft A. G. i A. Bien 1929 r. P. P. 10190. e 11

Ciecz, gaz, para: Wytwarzanie skrętu strumienia — y, przypływających przez rurę. A. Pfoser. 1929 r. P. P. 10763. k 3

Przetwarzanie odpadków. Sposób — , np. śmieci domowych, odpadków przemysłowych, pozostałości w kanałach i t. d. na piasek żużlowy o różnej wielkości ziarn. Musag Gesellschaft für den Bau von Müll-und Schlakken-Verwertungsanlagen A. G. i A. Grote 1929 r. P. P. 10481. d 2

Gaz. Kl. 26.

Gaz mieszany. Sposób i urządzenie do wytwarzania — ego z gazu świetlnego, olejowego i wodnego. O. Misch. 1929 r. P. P. 10902. a 5

Gaz z olejów ciężkich. Sposób i urządzenie do wytwarzania — C. Chilowsky. 1929 r. P. P. 10990. a 11

Gazy sprężone. Sposób zmniejszenia zdolności wybuchowej — ych zawartych w masach porowatych. J. Hausen. 1929 r. P. P. 10885. b 44

Materjały wybuchowe. Sposób wytwarzania mas porowatych do wypełniania zbiorników do przechowywania płynnych — ych. J. Hausen. 1929 r. P. P. 11000. b 44

Oddzielacz smoły. S-té Anonyme la Carbonité. 1929 r. P. P. 10904. d 1

Sprężarki. Kl. 27.

Sprężarka tłokowa. Wysokoprężna. — Gebrüder Sulzer. A. G. 1929 r. P. P. 10538. b 6

Sprężarka obrotowa. S-té Générale d'Études Industrielles S-té Anonyme. 1929 r. P. P. 10677. c 4

Sprężarki gazu. Uszczelnienie metalowe w — o wysokiej prężności. E. Kuhrmeier. 1929 r. P. P. 11143. b 17

Garbarstwo. Kl. 28.

Garbniki. Sposób otrzymywania — ów ze smoły kwaśnej, otrzymywanej przy rafinacji kwasem siarkowym produktów z ropy naftowej, z łupków bitumicznych, ze smoły, z węgla brunatnego i podobnych materjałów. J. Klipper, S. Suknarowski i F. Chiever. 1929 r. P. P. 11030. a 6

Garbowanie. Sposób — ia mineralnego. O. Röhm. 1929 r. P. P. 10487. a 3

Garbowanie. Sposób otrzymywania środka do — ia. H. Bollmann i B. Rewald. 1929 r. P. P. 9890. a 6

Produkty enzymowe. Sposób otrzymywania — ych. C. I. D. Comp. Industrielle des Diastases. 1929 r. P. P. 10621. a 2

Włókna przędzalnicze. Kl. 29.

Włókna sztuczne. Przyrząd do wytwarzania — ych. Ch. Leslie Walker. 1928 r. P. P. 9788. à 6

Przędza sztuczna. Sposób nadawania — ej, otrzymanej z octanu błonnika lub z innych eterów, lub estrów błonnikowych, słabego połysku lub matowego wyglądu. N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek. 1929 r. P. P. 11173. b 3

Nici sztuczne. Sposób przygotowywania roztworów do przędzenia — ych matowych lub o słabym połysku. G. Bonwitt. 1929 r. P. P. 11050. b 3

Nici sztuczne. Sposób przygotowywania roztworu do przędzenia — ych matowych lub o słabym połysku. G. Bonwitt. 1929 r. P. P. 11082. b 6

Jedwabie sztuczne. Sposób i urządzenie do obróbki — ych płynami. J. Brandwood. 1929 r. P. P. 10345. a 6

Jedwab sztuczny. Sposób wytwarzania miękkiego i giętkiego — ego. B. Borzykowski. 1929 r. P. P. 10842. b 3

Jedwab sztuczny. Urządzenie do wytwarzania — ego i nici lub przędzy sztucznej. S-té pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta". 1929 r. P. P. 11174. a 6

Jedwab sztuczny. Sposób obróbki — ego z wiskozy. Deutsche Zellstoff-Textilwerke Ges. m. b. H. 1929 r. P. P. 11299. a 6

Wiskoza. Sposób nadawania — ie własności wpływającej na zmniejszenie połysku otrzymanych z niej wyrobów. B. Borzykowski. 1929 r. P. P. 11297. b 3

Błonnik. Urządzenie do przetłaczania roztworów pochodnych — a. Fr. Mc Intyre. 1929 r. P. P. 11284. a 6

Chlorowanie sierści. Sposób — zwierzęcej i wełny, oraz materjałów wykonanych z tych surowców. E. Böhm. 1929 r. P. P. 10257. b 5

Przetwory farmaceutyczne. Kl. 30.

Alkaloidy. Sposób rozpuszczania — ów w płynach zawierających garbniki. Przemysłowo-Handlowe Zakłady Chemiczne L. Spiess i Syn Sp. Akc. 1929 r. P. P. 11073. h 2

Alkohol trójbromoetylowy. Sposób przeprowadzania w płyn — ego. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10876. h 5

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.